

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 9月30日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第291359号

出 願 人

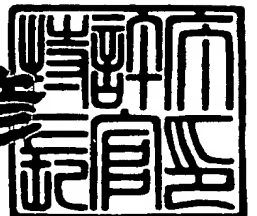
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

1999年12月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3085569

【書類名】 特許願

【整理番号】 PF980066

【提出日】 平成10年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 B02C 17/00
G03C 1/83

【発明の名称】 写真用固体微粒子分散物、その製造方法、及びそれを含むするハロゲン化銀写真感光材料

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 仲西 正壽

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 保土沢 善仁

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 齋藤 祐弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 田中 長彦

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076439

【弁理士】

【氏名又は名称】 飯田 敏三

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800119

【書類名】 明細書

【発明の名称】 写真用固体微粒子分散物、その製造方法、及びそれを含有するハロゲン化銀写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メディアが充填された分散機の粉碎室に水不溶性写真有用化合物のスラリーを連続的に導入し、粉碎室内で該化合物をメディアと接触させて連続的に微粒子化したのち、遠心力によりメディアと該化合物とを連続的に分離し、該化合物を粉碎室外に取り出すことを特徴とする写真用固体微粒子分散物の製造方法。

【請求項 2】 前記のメディアの平均粒径が 0.5 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の写真用固体微粒子分散物の製造方法。

【請求項 3】 前記のメディアの嵩密度が 4.0g/cm^3 以上、ビッカース硬度が 11GPa 以上、かつ破壊靱性が $6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の写真用固体微粒子分散物の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られた写真用固体微粒子分散物。

【請求項 5】 分散物中のメディアないし分散機からの夾雑物が重量比で 10 ppm 以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の写真用固体微粒子分散物。

【請求項 6】 支持体上に少なくとも 1 層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、請求項 4 に記載の写真用固体微粒子分散物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水不溶性写真有用化合物の固体微粒子分散物及びその製造方法とそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

水不溶性写真有用化合物は、色素像形成カプラー、色素像供与レドックス化合

物、ステイン防止剤、カブリ防止剤、紫外線吸収剤、退色防止剤、混色防止剤、造核剤、ハロゲン化銀溶剤、漂白促進剤、現像剤、フィルター用色素及びこれらの前駆体、染料、顔料、増感剤、硬膜剤、増白剤、減感剤、帯電防止剤、酸化防止剤、現像薬スカベンジャー、媒染剤、マット剤、現像促進剤、現像抑制剤、熱溶剤、色調調節剤、滑り剤及びこれらを分散するための媒体として用いられる分散用ポリマーラテックス、水不溶性の無機塩（水酸化亜鉛など）などが挙げられる。これらの水不溶性写真有用化合物は、固体微粒子分散物の水または親水性コロイド分散物として、写真乳剤層又はその他の層に用いられる。上記水不溶性写真有用化合物の記載例としては、リサーチ・ディスクロージャー（R. D.）No. 17643号、同No. 18716号、同No. 307105号などの記載が挙げられる。これらのうちの一例として、染料の固体微粒子分散物は特定の波長域の光を吸収させ色再現性や鮮鋭度等を向上させる目的で、写真乳剤層またはその他の層の着色にしばしば用いられる。このような着色層は目的に応じて、フィルター層、ハレーション防止層、クロスオーバーカットフィルター層等と呼ばれている。またイラジエーションを防止するために、写真乳剤層を着色することも行われている。これらの固体微粒子分散物は、写真塗布膜の目的の層内に固定される必要があり、層の厚さに対し十分微細である必要がある。

【0003】

このような写真有用化合物の固体微粒子分散物は、通常の方法で調製できる。製造法の詳細は、機能性顔料応用技術（シーエムシー刊、1991年）などに記載されている。

メディア分散は一般的な方法の一つである。この方法では染料粉末またはそのウェットケーキと呼ばれる水や有機溶媒で湿った状態の染料を、溶媒と混合しスラリーにし、公知の粉碎機（例えばボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、攪拌ボールミル、アニューラ型ボールミル、縦型サンドミル、ローラーミル、ピンミル、スパイクミル、コボールミル、キャディールミル、横型サンドミル、アトライター等）を用いて、メディア（スチールボール、セラミックボール、ガラスビーズ、アルミナビーズ、ジルコニアシリケートビーズ、ジルコニアビーズ、オタワサンドなど）の存在下で機械力によって粉碎する。

このような分散機は例えば化工便覧（丸善）改訂第5版に記載されている。

これらのうち、写真有用化合物のスラリーを、連続的に、メディアを充填した分散装置の粉碎室に導入し、粉碎室内で該化合物をメディアと接触させて微粒子化し、その後、メディアをスクリーン、ギャップ、スリット、メッシュなどを用いて分離して該化合物の微細粒子を得る方法が、生産性、汎用性、分散粒子の到達粒径の小ささ、工程の単純性の点で優れ、もっとも一般的に用いられている。

【0004】

しかし、この方法は、機械的エネルギーを用いるので、粉碎に要するエネルギーが大きいこと。加えたエネルギーの一部が粉碎に用いられるのみで、多くが熱エネルギーとして放出されること、機材やメディアが衝突し、磨耗を生じるので、完成分散物中に磨耗物が混入し、性能を悪化させること。分散物の粒子サイズ分布が広く、粗大粒子が残存しやすいこと、粉碎を速く進ませるためや、微細化するため投入エネルギーを増加させると、上記発熱や磨耗の増加、磨耗物の混入が大きくなることといった問題があった。

特に写真有用性化合物の分散物は、きわめて薄いコロイド層として支持体上に塗設されるが、近年ますますコロイド層の薄層化、高速塗布化が進んでおり、この場合、混入する磨耗物によるピンホールやムラ等の欠陥が顕在化する。

生産性を上げ、より微粒子化して粗大粒子の減少を達成しつつ、磨耗物を減らす方法として、メディアの平均粒径を小さくする試みがなされてきた。通常、メディアと分散物は、スクリーン、ギャップ、スリット、メッシュなどを用いて分離する。これらの方法では分離部の部材が摩耗する、メディアサイズが小さくなると詰まりやすいなどの欠点があった。またメディア径よりも小さい隙間を維持しなければならないので、高い加工精度や調節の精度が要求され、大型の分散機をつくるのが困難であるという問題点があった。

またメディアにポリマー素材やその微細粒子を用いて分散し、分散後分離する方法も提案されている。たとえば米国特許第5500331号、同5679138号、同5662279号、欧州特許第684508A号、同684519A号に記載の方法があげられる。しかしこれらの方法は、メディアの硬度や密度が低く、分散速度が低いこと、ポリマーの磨耗が生じることなどの欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、粗大粒子がなく、メディアなどの磨耗物がなく、塗膜に塗設したとき欠陥を生じない写真用固体微粒子分散物を、効率よく製造する方法と、その分散物を提供することである。

また、この分散物を用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、上記課題は下記的手段で達成できることを見いだした。すなわち本発明は

(1) メディアが充填された分散機の粉碎室に水不溶性写真有用化合物のスラリーを連続的に導入し、粉碎室内で該化合物をメディアと接触させて連続的に微粒子化したのち、遠心力によりメディアと該化合物とを連続的に分離し、該化合物を粉碎室外に取り出すことを特徴とする写真用固体微粒子分散物の製造方法、

(2) 前記のメディアの平均粒径が0.5 μm以下であることを特徴とする上記(1)項に記載の写真用固体微粒子分散物の製造方法、

(3) 前記のメディアの嵩密度が 4.0g/cm^3 以上、ビッカース硬度が11GPa 以上、かつ破壊靱性が $6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることを特徴とする上記(1)又は(2)項に記載の写真用固体微粒子分散物の製造方法、

(4) 上記(1)ないし(3)項のいずれか1項に記載の製造方法により得られた写真用固体微粒子分散物、

(5) 分散物中のメディアないし分散機からの夾雑物が重量比で100ppm以下であることを特徴とする上記(4)項に記載の写真用固体微粒子分散物、及び

(6) 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、上記(4)項に記載の写真用固体微粒子分散物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明方法を適用しうる水不溶性写真有用化合物とは、写真用途に有用な任意の有機化合物、及び有機又は無機の染料および顔料を意味し、本願明細書における水不溶性とは、写真有用化合物の必要量を写真要素中に添加する際、塗布液を塗布可能な範囲の限界濃度まで希釈しても溶解性の不足のため、水溶液としてその塗布液中に全量添加できない場合をいう。通常20℃の水100gに対する溶解度が10以下、好ましくは5以下のものに対して言う。

【0008】

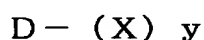
本発明を適用し得る水不溶性写真有用化合物としては色素像形成カプラー、色素像供与レドックス化合物、ステイン防止剤、カブリ防止剤、紫外線吸収剤、退色防止剤、混色防止剤、造核剤、ハロゲン化銀溶剤、漂白促進剤、現像剤、フィルター用色素及びこれらの前駆体、染料、顔料、増感剤、硬膜剤、増白剤、減感剤、帯電防止剤、酸化防止剤、現像薬スカベンジャー、媒染剤、マット剤、現像促進剤、現像抑制剤、熱溶剤、色調調節剤、滑り剤及びこれらを分散するための媒体として用いられる分散用ポリマーラテックス、水不溶性の無機塩（水酸化亜鉛など）などが挙げられ、これらの化合物の記載例としてはリサーチ・ディスクロージャー（R. D.）No. 17643号、同No. 18716号、同No. 307105号などの記載が挙げられる。

【0009】

本発明を適用し得る染料又は顔料としては、アゾ系、アゾメチン系、オキソノール系、シアニン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ系、ペリノン・ペリレン系、酸化チタン、カドミニウム系、酸化鉄系、酸化クロム、カーボンブラック等の有機染顔料又は無機染顔料等があり、その他着色剤として従来使用される公知の色素あるいはそれらの混合物いずれも適用し得る。本発明におけるこれら染顔料は、製造直後の水性ペースト状態あるいは粉末状態等いかなる状態でも使用することができる。本発明において使用し得る染料は下記一般式（I）で表されるものが好ましい。

【0010】

一般式（I）



【0011】

一般式 (I) 中、Dは発色団を有する残基を表し、Xは解離性水素または解離性水素を有する基を表し、yは1ないし7の整数を表す。本発明の一般式 (I) で表される染料は、分子構造中に解離性水素等を有する点に特徴がある。染料の分子構造中に解離性水素または解離性水素を有する基を有していると、現像処理時に脱色除去される点で好ましい。

【0012】

Dにおける発色団を有する化合物は、特に制限はなく、多くの公知の色素の中から選ぶことができる。これらの化合物としては、オキソノール色素、メロシアニン色素、シアニン色素、アリーリデン色素、アゾメチン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アントラキノン色素、インドアニリン色素を挙げることができる。

【0013】

Xで表される解離性水素又は解離性水素を有する基は、一般式 (I) で表される染料が本発明のハロゲン化銀写真感光材料中に添加された状態では、非解離であって、一般式 (I) の染料を実質的に水不溶性にする特性を有し、該感光材料が現像処理される工程では、解離して一般式 (I) の化合物を実質的に水可溶性にする特性を有する。Xで表される解離性水素を有する基の例としては、カルボン酸基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、フェノール性水酸基などを有する基を挙げることができる。Xで表される解離性水素はオキソノール色素のエノール基の水素などを挙げることができる。

【0014】

上述した各基が有していてもよい置換基は、一般式 (I) の化合物を pH 5 以上 pH 7 以下の水に実質的に溶解させるような置換基でなければ特に制限はない。例えば、以下の置換基を挙げることができる。カルボン酸基、炭素数 1 ないし 10 のスルホンアミド基 (例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、n-オクタンスルホンアミド)、炭素数 0 ないし 10 の無置換又はアルキルもしくはアリール置換スルファモイル基 (例えば、無

置換のスルファモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ナフチルスルファモイル、ブチルスルファモイル)、炭素数2ないし10のスルホニルカルバモイル基(例えば、メタンスルホニルカルバモイル、プロパンスルホニルカルバモイル、ベンゼンスルホニルカルバモイル)、炭素数1ないし10のアシルスルファモイル基(例えば、アセチルスルファモイル、プロピオニルスルファモイル、ピバロイルスルファモイル、ベンゾイルスルファモイル)、炭素数1ないし8の鎖状又は環状のアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチル、ベンジル、フェネチル、4-カルボキシベンジル、2-ジエチルアミノエチル)、炭素数2ないし8のアルケニル基(例えば、ビニル、アリル)、炭素数1ないし8のアルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ)、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br)、炭素数0ないし10のアミノ基(例えば、無置換のアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、カルボキシエチルアミノ)、炭素数2ないし10のエステル基(例えば、メトキシカルボニル)、炭素数1ないし10のアミド基(例えば、アセチルアミノ、ベンズアミド)、炭素数1ないし10のカルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル)、炭素数6ないし10のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル、ヒドロキシフェニル、4-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、3,5-ジカルボキシフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、4-ブタンスルホンアミドフェニル)、炭素数6ないし10のアリーロキシ基(例えば、フェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、3-メチルフェノキシ、ナフトキシ)、炭素数1ないし8のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ、オクチルチオ)、炭素数6ないし10のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ)、炭素数1ないし10のアシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、プロパノイル)、炭素数1ないし10のスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、炭素数1ないし10のウレイド基(例えば、ウレイド、メチルウレイド)、炭素数2ないし10のウレタン基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ)、シアノ基、水酸基、ニトロ基、複素環

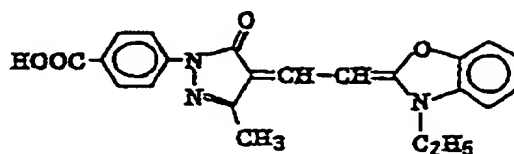
基（例えば、5-カルボキシベンゾオキサゾール環）、ピリジン環、スルホラン環、ピロール環、ピロリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリミジン環、フラン環）。

以下に本発明方法を適用しうる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

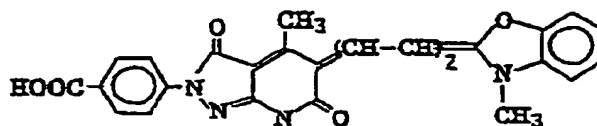
【0015】

【化1】

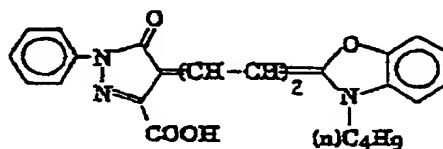
(I-1)



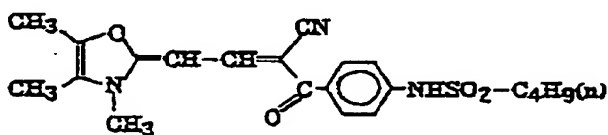
(I-2)



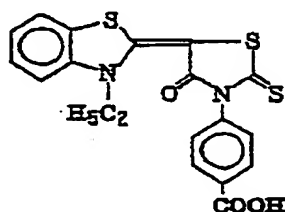
(I-3)



(I-4)



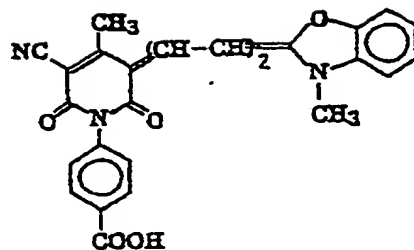
(I-5)



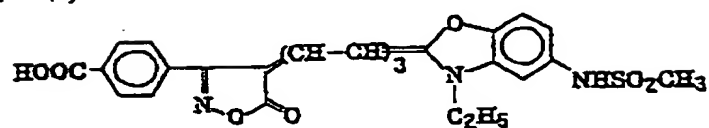
【0016】

【化2】

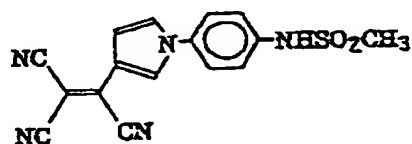
(I-6)



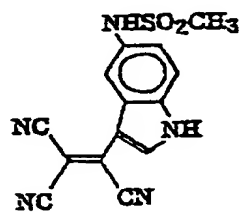
(I-7)



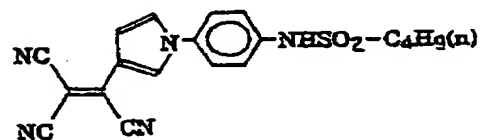
(I-8)



(I-9)



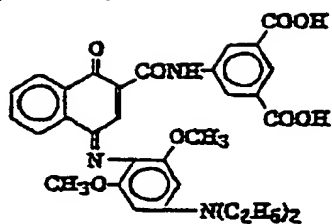
(I-10)



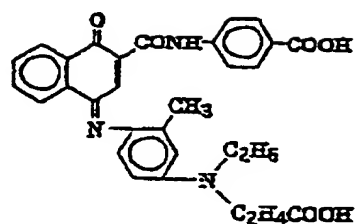
【0017】

【化 3】

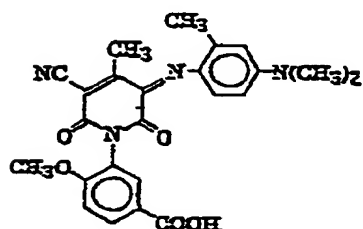
(I-11)



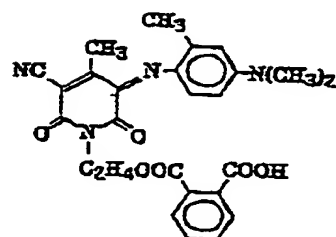
(I-12)



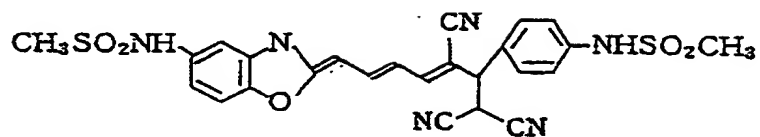
(I-13)



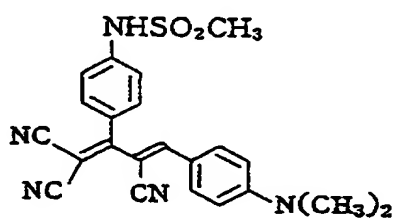
(I-14)



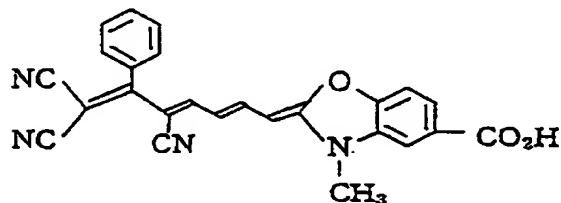
(I-15)



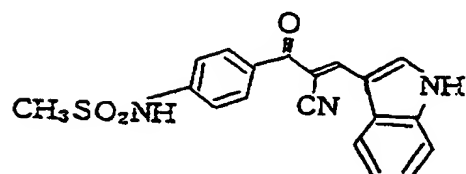
(I-16)



(I-17)



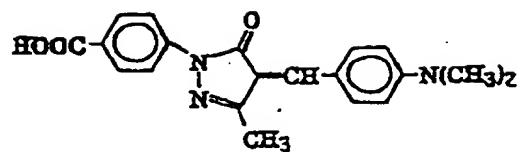
(I-18)



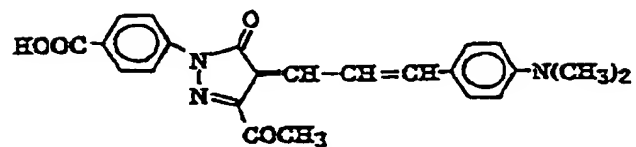
【0018】

【化4】

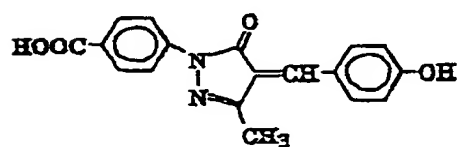
(II-1)



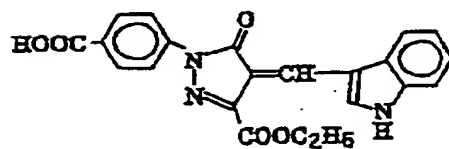
(II-2)



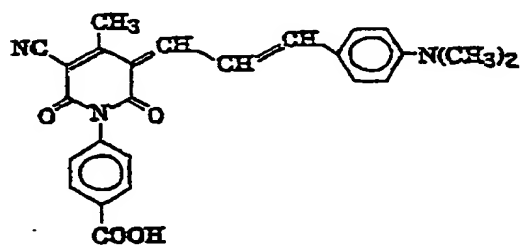
(II-3)



(II-4)



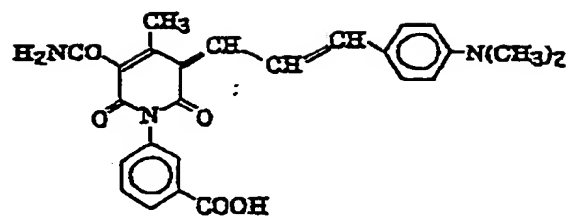
(II-5)



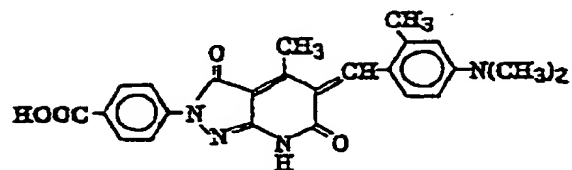
【0019】

【化 5】

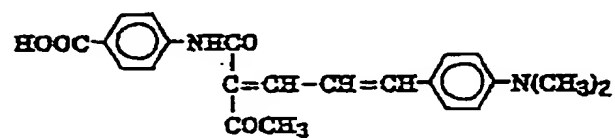
(II-6)



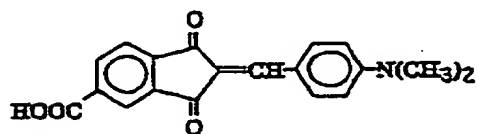
(II-7)



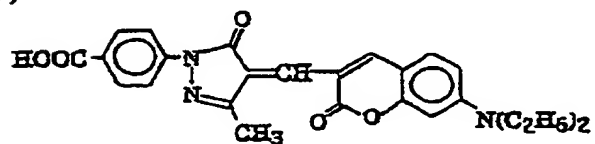
(II-8)



(II-9)



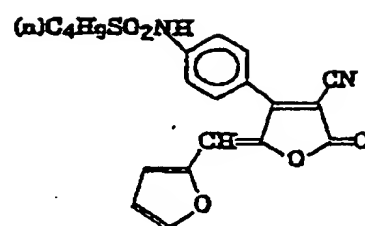
(II-10)



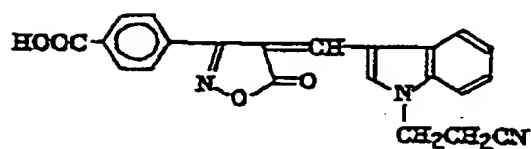
【0020】

【化 6】

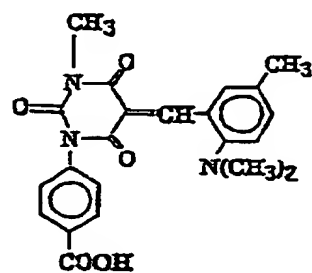
(II-11)



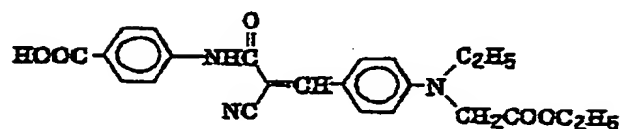
(II-12)



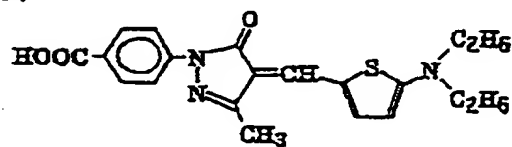
(II-13)



(II-14)



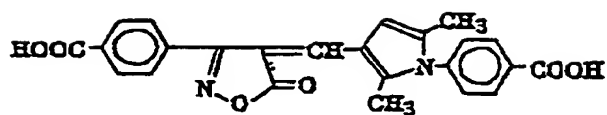
(II-15)



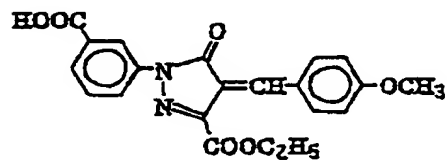
【0021】

【化 7】

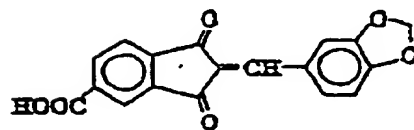
(II-16)



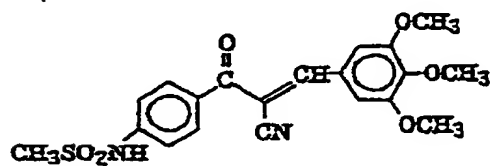
(II-17)



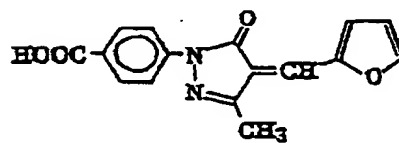
(II-18)



(II-19)



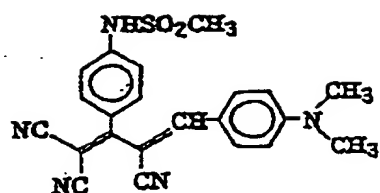
(II-20)



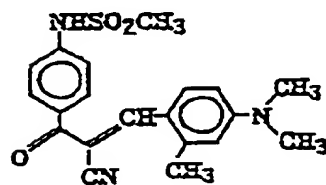
【0022】

【化 8】

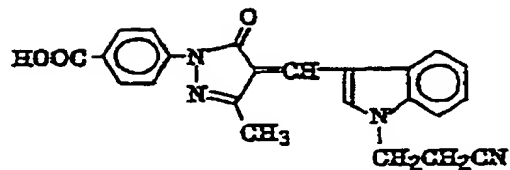
(II-21)



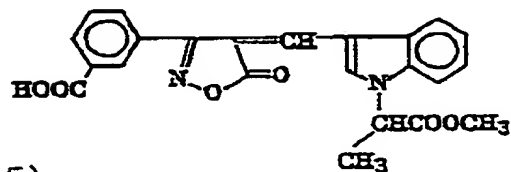
(II-22)



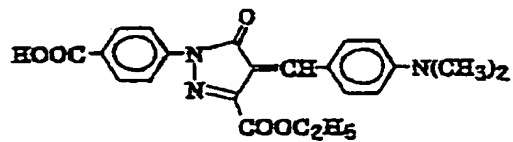
(II-23)



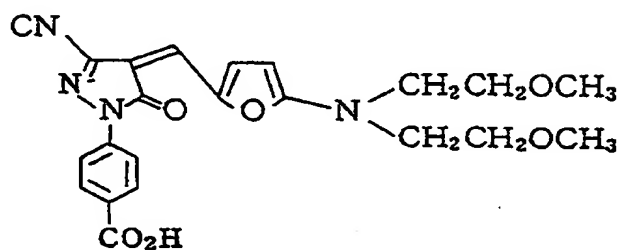
(II-24)



(II-25)



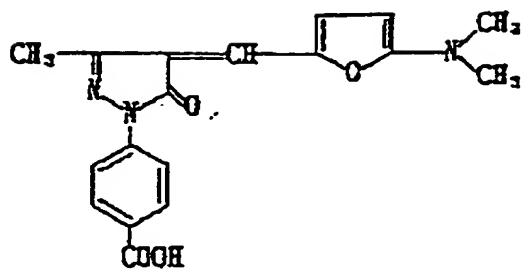
(II-26)



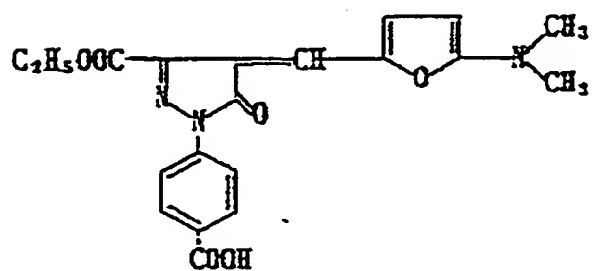
【0023】

【化 9】

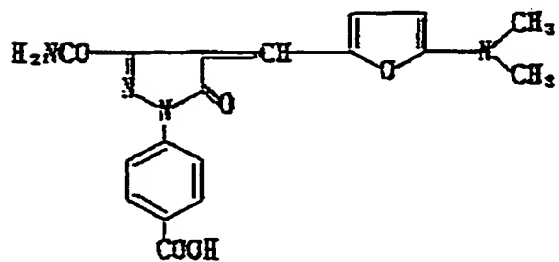
(II-27)



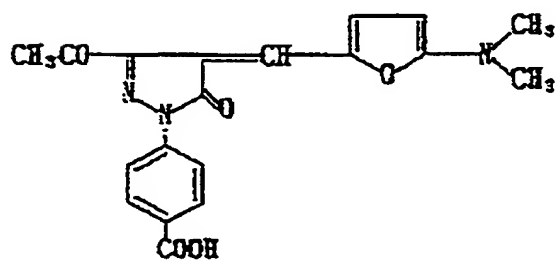
(II-28)



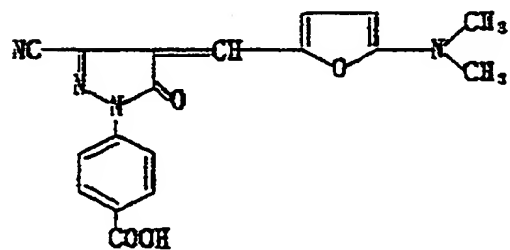
(II-29)



(II-30)



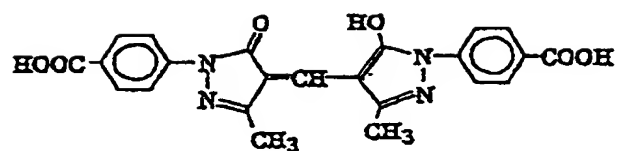
(II-31)



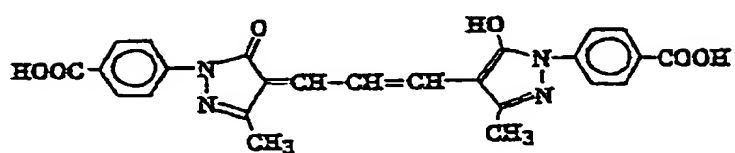
【0024】

【化 10】

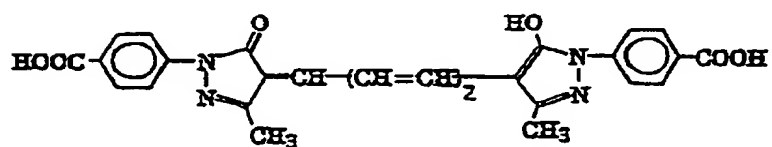
(III-1)



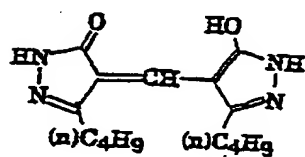
(III-2)



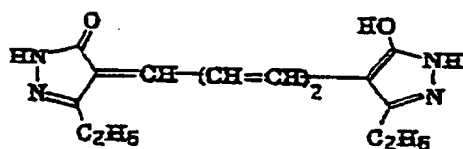
(III-3)



(III-4)



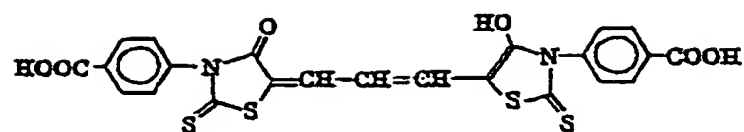
(III-5)



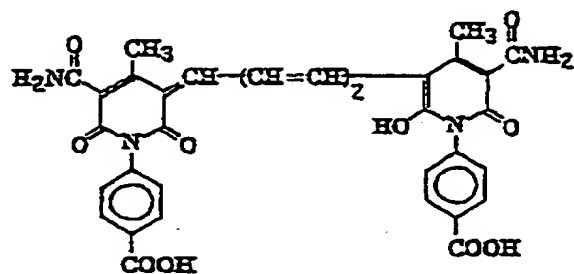
【0025】

【化 11】

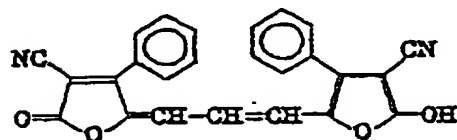
(III-6)



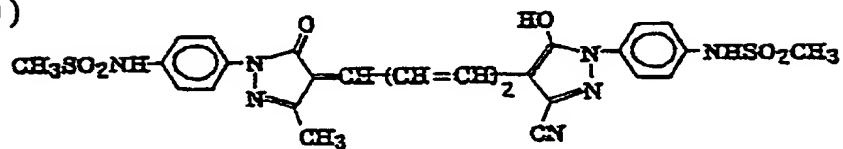
(III-7)



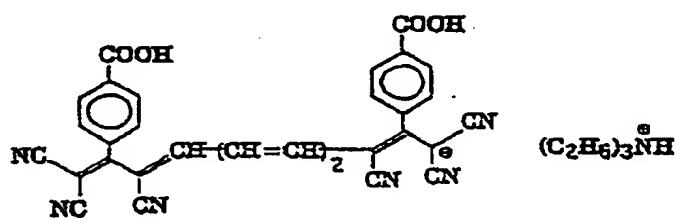
(III-8)



(III-9)



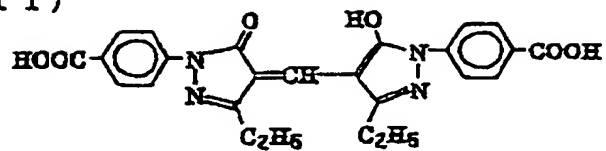
(III-10)



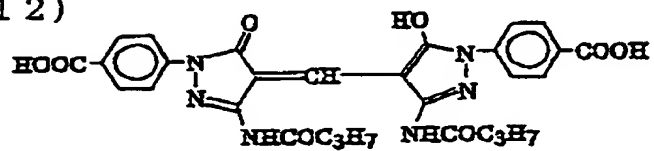
【0026】

【化 12】

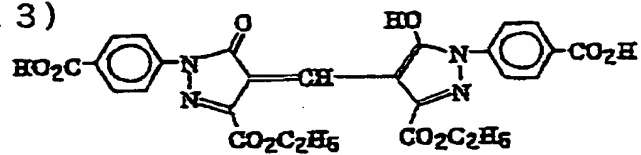
(III-11)



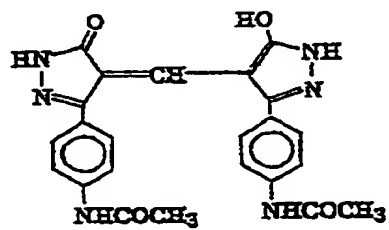
(III-12)



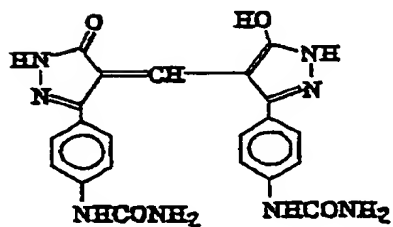
(III-13)



(III-14)



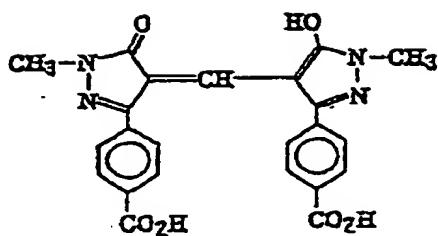
(III-15)



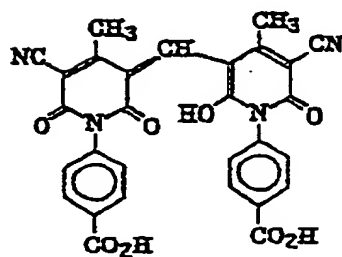
【0027】

【化 13】

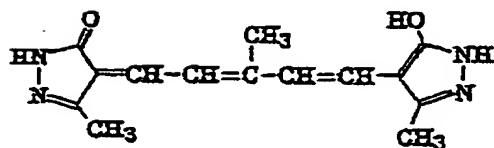
(III-16)



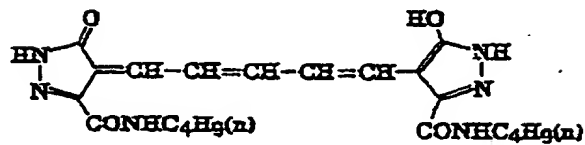
(III-17)



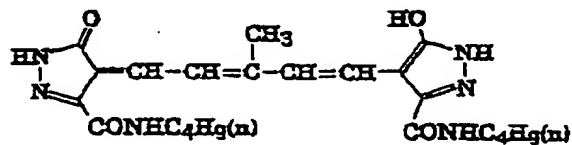
(III-18)



(III-19)



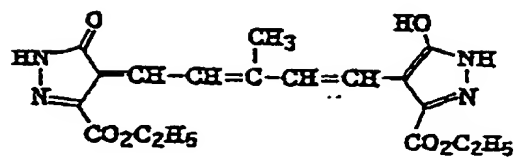
(III-20)



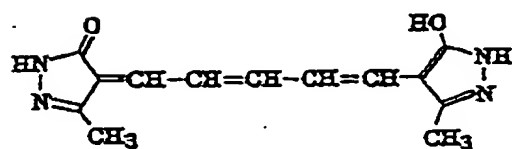
【0028】

【化 14】

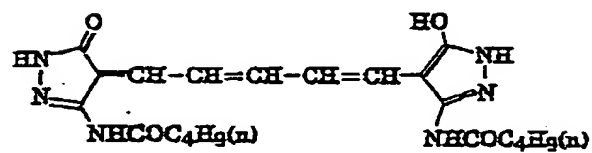
(III-21)



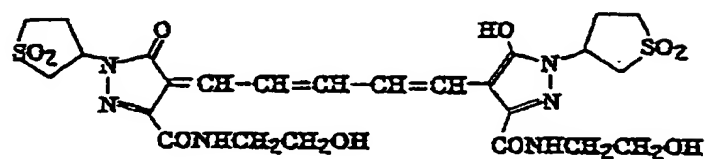
(III-22)



(III-23)

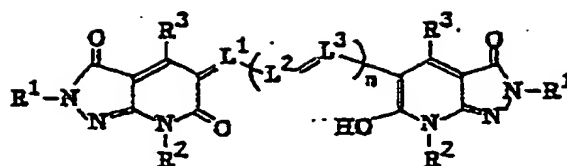


(III-24)



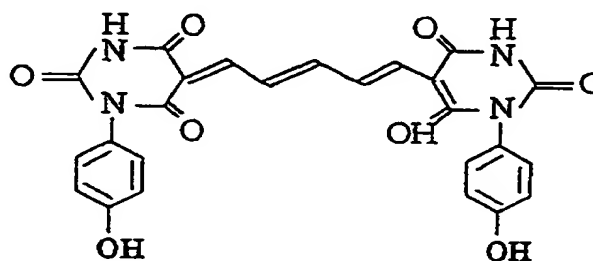
【0029】

【化 15】



	R^1	R^2	R^3	$=L^1-(L^2=L^3)_n$
(III-25)		H	CH ₃	=CH-CH=CH-
(III-26)		CH ₃	CH ₃	=CH-CH=CH-
(III-27)		H	CH ₃	=CH-C(CH ₃)=CH-

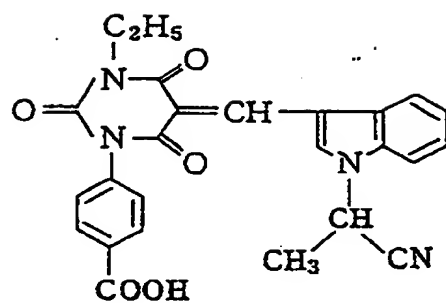
(III-28)



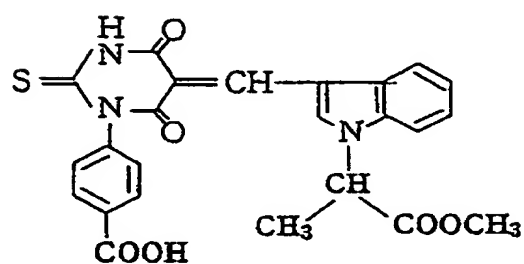
【0030】

【化 16】

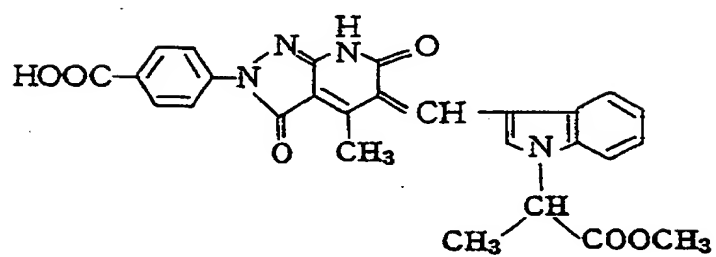
(VIII-1)



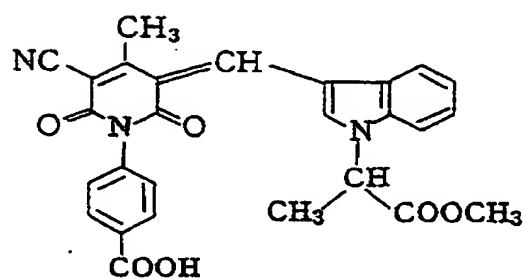
(VIII-2)



(VIII-3)



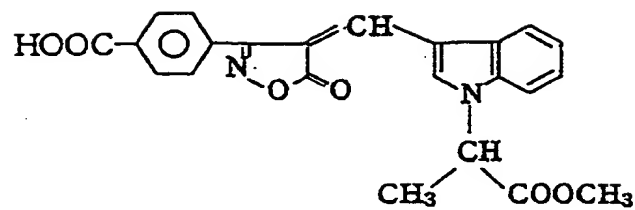
(VIII-4)



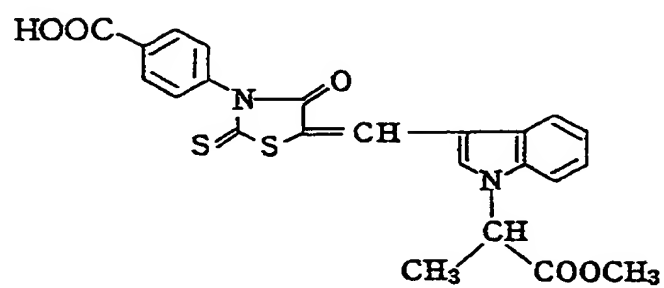
【0031】

【化 17】

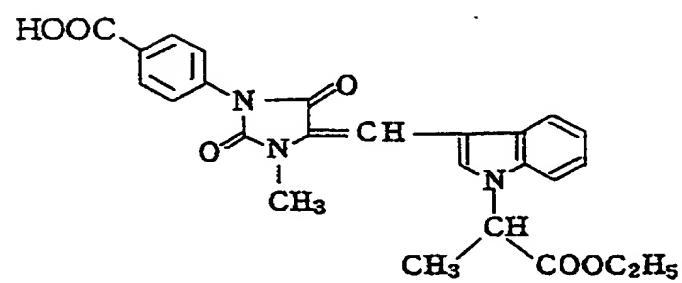
(VIII-5)



(VIII-6)



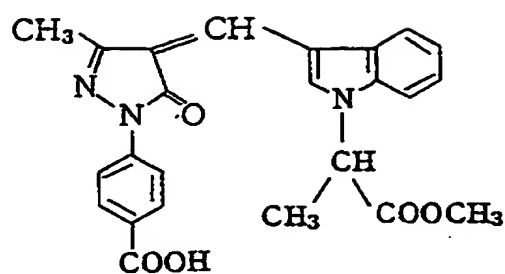
(VIII-7)



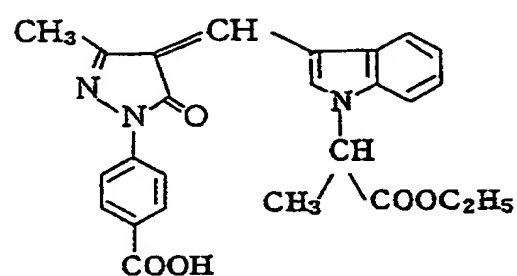
【0032】

【化 18】

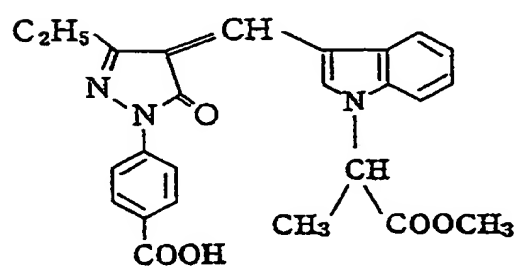
(IX-1)



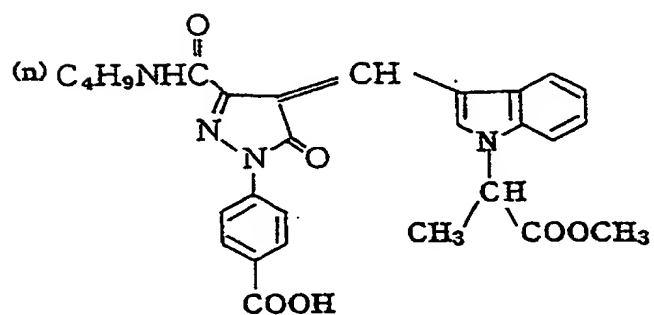
(IX-2)



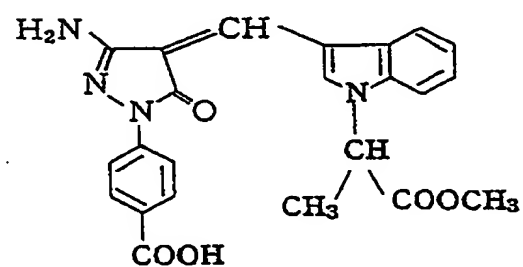
(IX-3)



(IX-4)



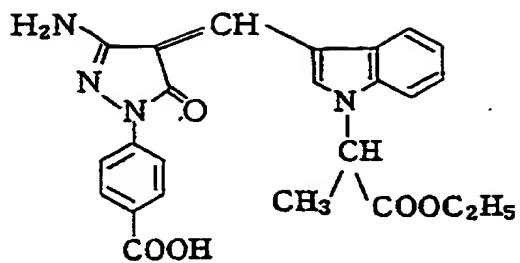
(IX-5)



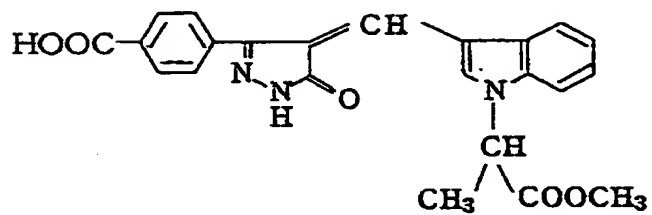
【0033】

【化 19】

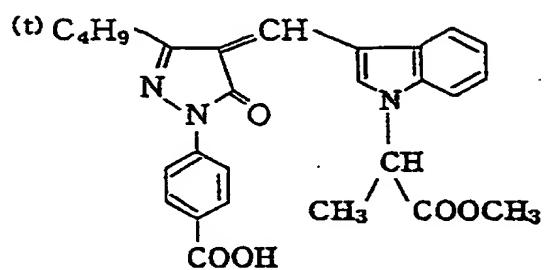
(IX-6)



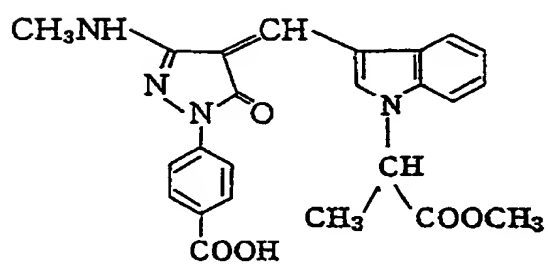
(IX-7)



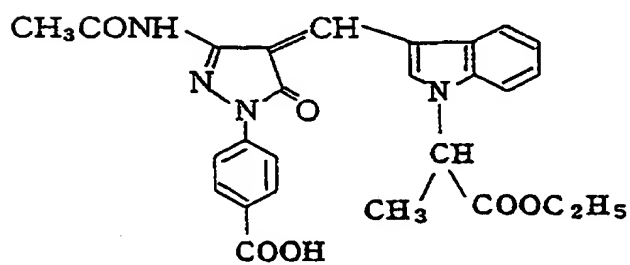
(IX-8)



(IX-9)

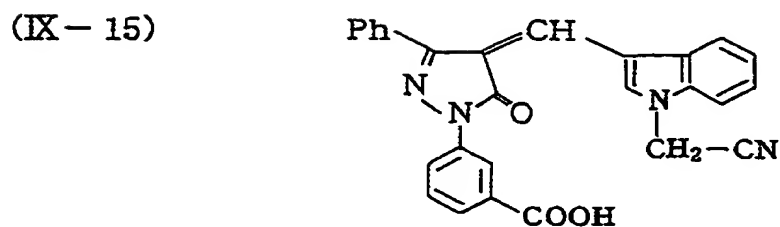
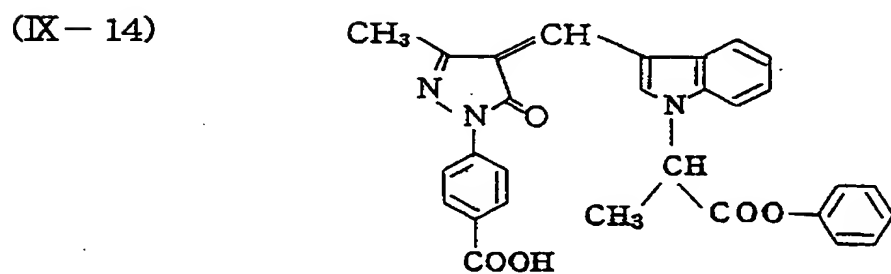
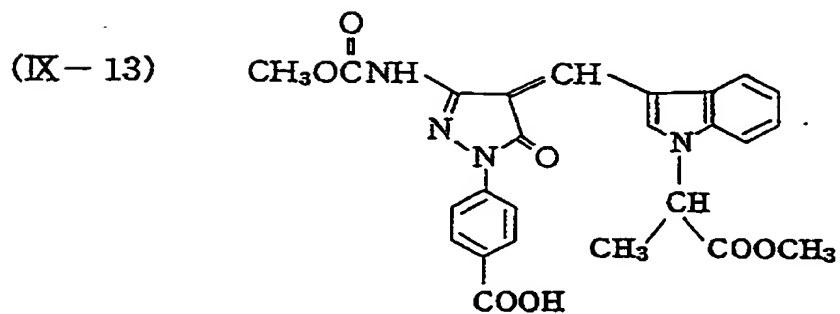
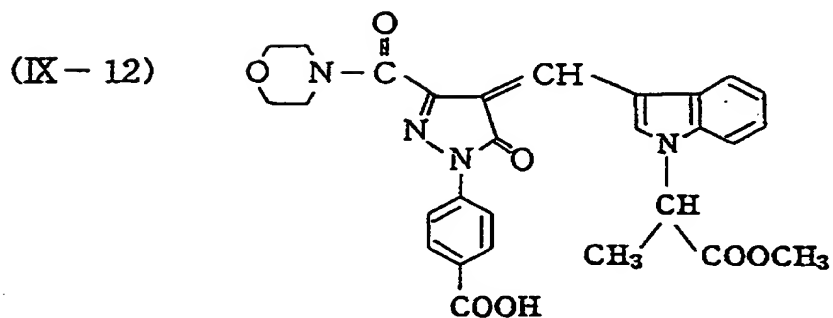
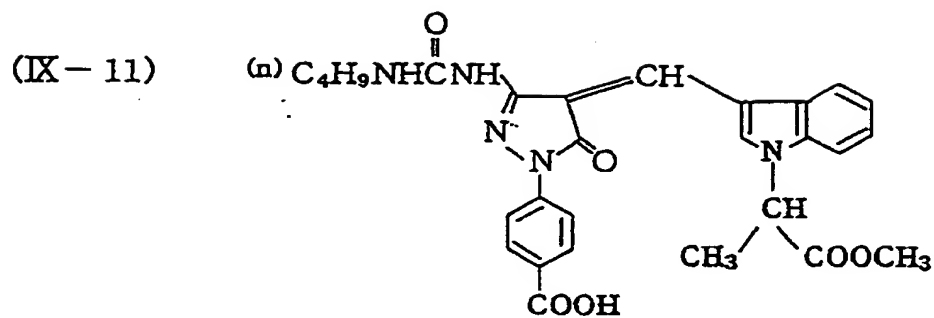


(IX-10)



【0034】

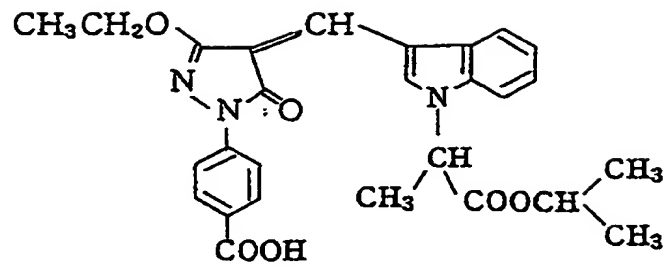
【化 20】



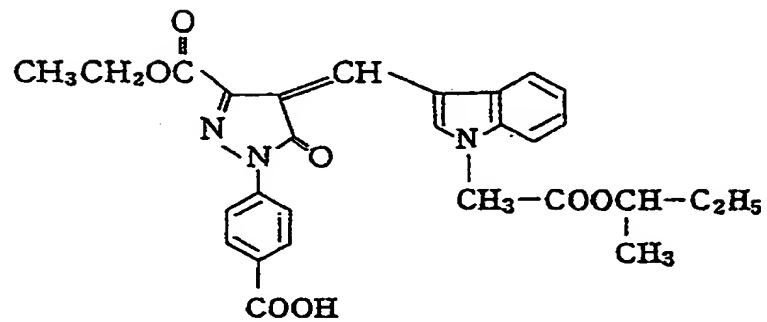
【0035】

【化 21】

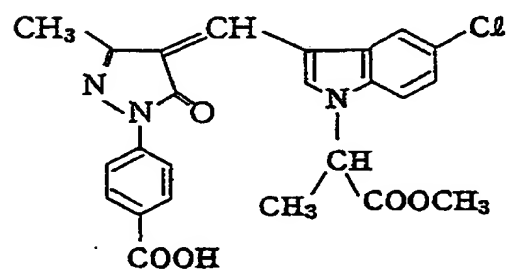
(IX-16)



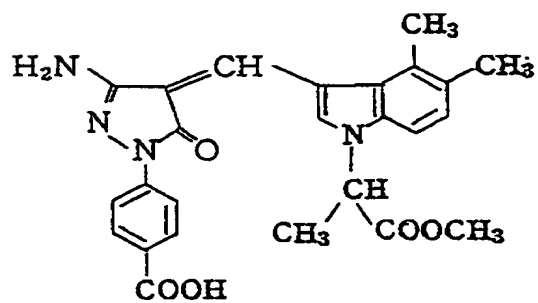
(IX-17)



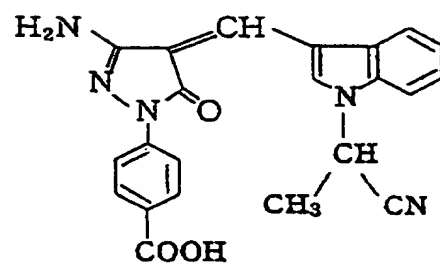
(IX-18)



(IX-19)



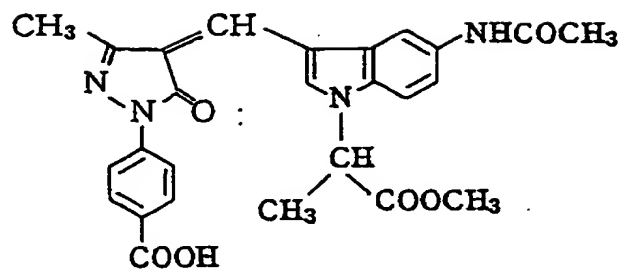
(IX-20)



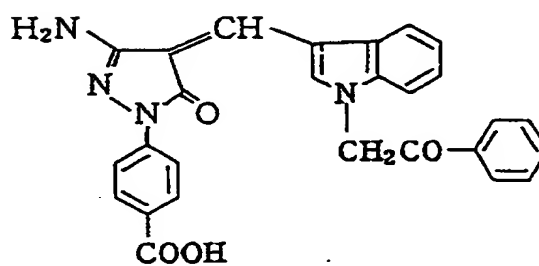
【0036】

【化22】

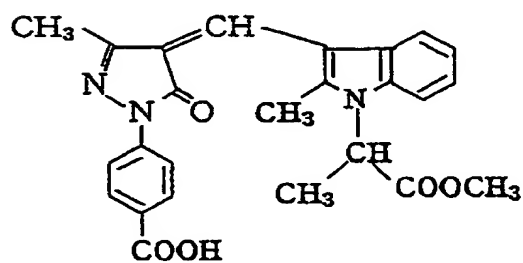
(IX-21)



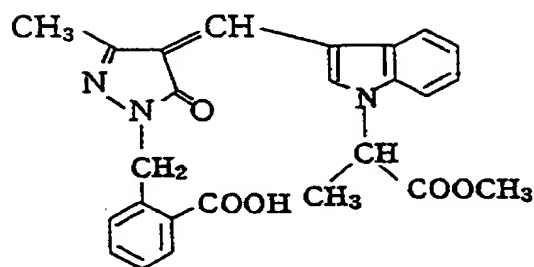
(IX-22)



(IX-23)



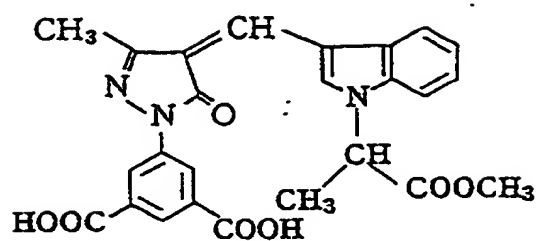
(IX-24)



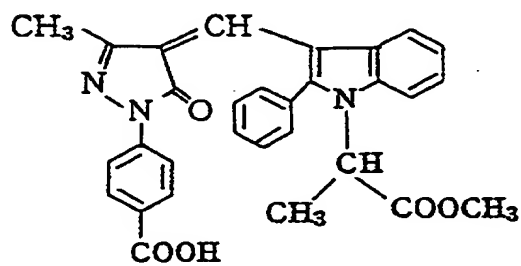
【0037】

【化 23】

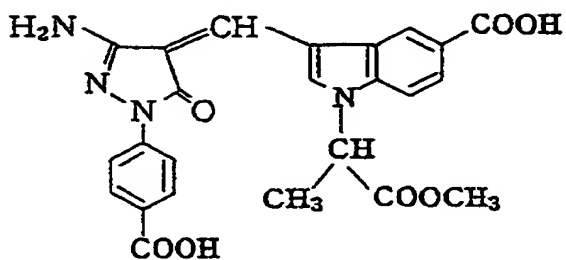
(IX-25)



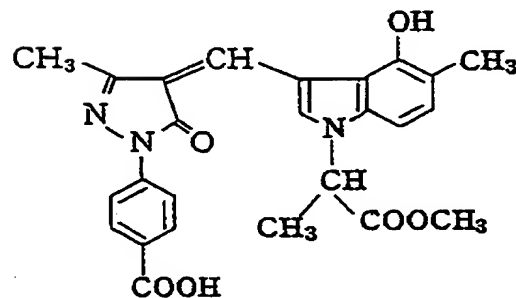
(IX-26)



(IX-27)



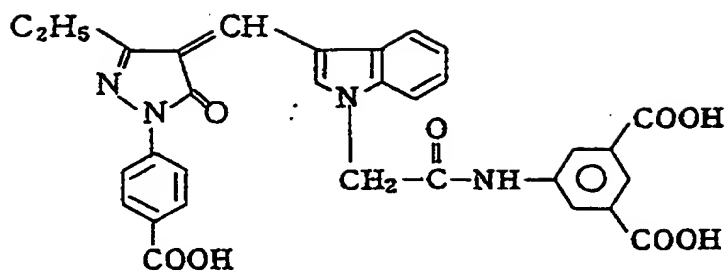
(IX-28)



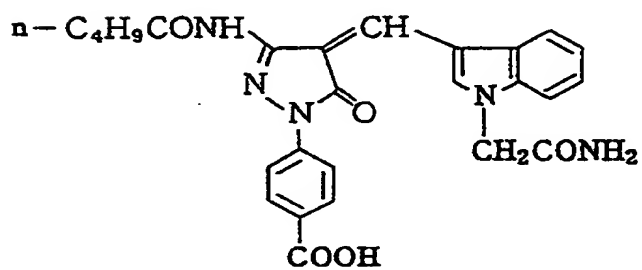
【0038】

【化 24】

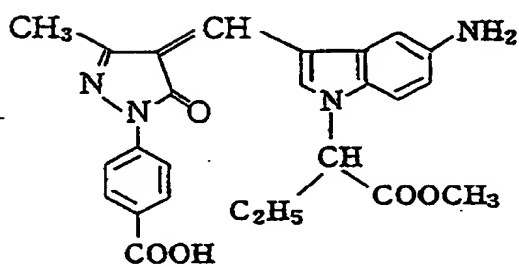
(IX-29)



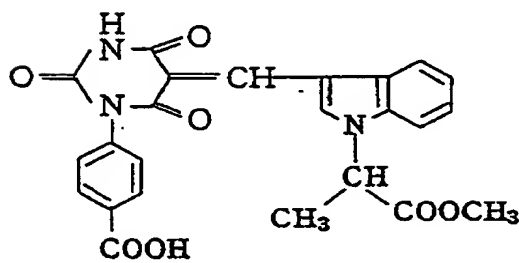
(IX-30)



(IX-31)



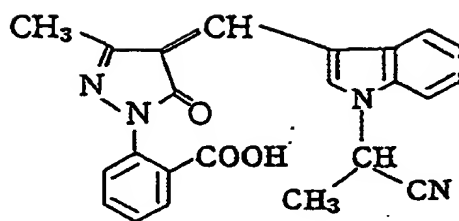
(IX-32)



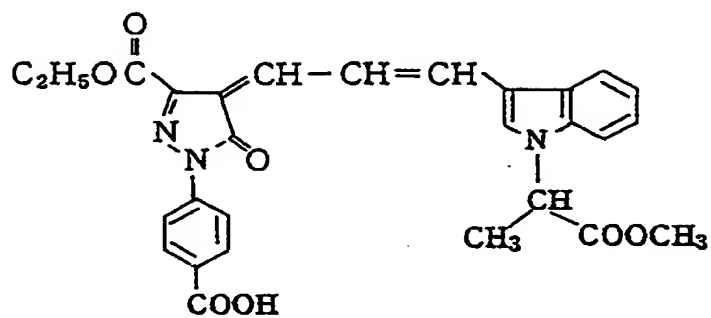
【0039】

【化 25】

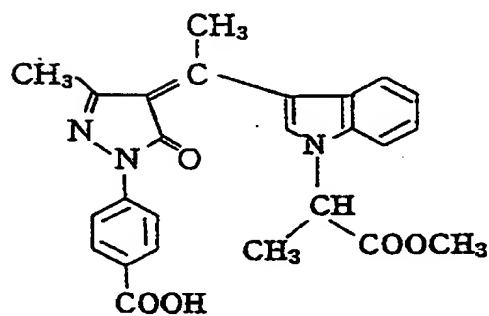
(IX-33)



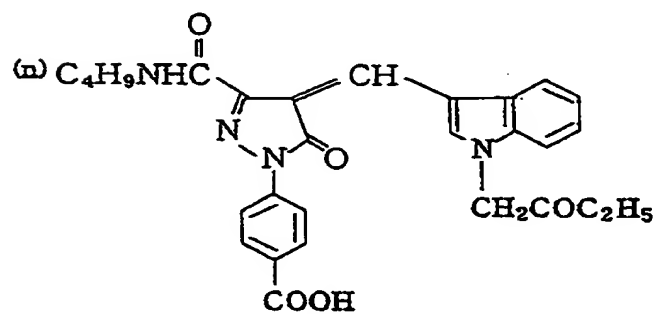
(IX-34)



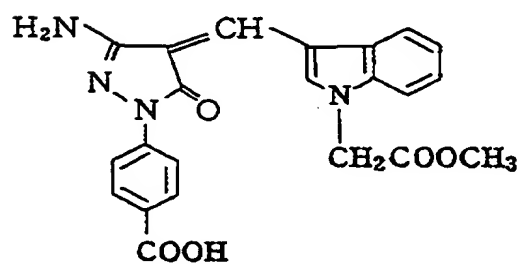
(IX-35)



(IX-36)



(IX-37)



【0040】

本発明方法は、図1の分散機を用いて好適に実施することができる。

図1は分散機の断面図であり、図中、1は粉碎機本体、2は冷却水ジャケット、3は回転主軸4に取り付けた分散ディスクである。7はスラリー（水不溶性写真用有用化合物スラリー）の取り入れ口であり、スラリーはメディアを充填した粉碎室9に導入されて、分散ディスク3により微細に粉碎される。6は主軸4の一端に取り付けたオーバーキャップであり、メディアを分離するスクリーン5のほぼ全面を所定の空隙部10をおいて覆っている。8は微粉碎スラリーの取り出し口である。

このようにこの分散機は、粉碎室9の吐出側においてスクリーン5でメディアを分離するものであって、スクリーン5の周りにピン状のオーバーキャップ6をつけて、分散ディスク3の回転に伴いスクリーン5付近に遠心力を生じさせ、空隙部10に流入したメディアを外側、オーバーキャップ6側に押しつけ、スクリーン5とメディアを接触させにくくする。このような分散機としては市販のものがあり、例えばアシザワ株式会社製アジテータミルLMKが挙げられる。

【0041】

図2は本発明の実施に使用しうる分散機のための他の例の断面図であり、図中、11は冷却水ジャケット、12は粉碎機本体、13はスラリーの取り入れ口、14は回転主軸15に取り付けたピンである。取り入れ口13より導入したスラリーは、粉碎室18に導入され、ピン14とメディアにより微細粉碎される。16はセントリーセパレータであり、微粒子化スラリーを円盤の間の取り込み口19から軸内部のスラリーの導路17に導いて取り出すものである。この際、ピン14で遠心力によりメディアは粉碎室18の内壁に局在化させられる。このような分散機としてはコトブキ技研工業株式会社製のスーパーアベックスミルが挙げられる。

【0042】

本発明に用いられる分散機の粉碎室の接液部はジルコニアまたはアルミナを主成分とするセラミック、SiC、SiNから選ばれる素材からなることが好ましい。より好ましくはジルコニア強化アルミナが好ましい。

本発明に用いられる分散機の攪拌部(ディスク、ピンなど)はジルコニア、ポリウレタン、テフロン、ナイロン、ポリプロピレン、またはABS からなる樹脂から選ばれる素材からなることが好ましい。

本発明方法においてメディアとしては、公知の分散用メディアを用いることが出来るが、平均粒子径が0.5 mm以下0.05mm以上、好ましくは0.3 mm以下0.05mm以上、更に好ましくは0.1mm 以下0.05mm以上が好ましい。また嵩密度は 4.0g/cm^3 以上、ビッカース硬度は11GPa 以上かつ破壊靱性は $6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上が好ましい。ビッカース硬度はJ I S R 1 6 1 0に、破壊靱性はJ I S R 1 6 0 7にそれぞれ規定されている。

メディアの材質はジルコニア特にテトラゴナル多結晶ジルコニアが好ましい。さらにこれにイットリア、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、アルミナ、セリアがドーブされているものも好ましい。

また、粉碎室におけるメディアの充填率は、好ましくは70~90%、より好ましくは75~87%である。ここで充填率とは、分散機の粉碎室内部の空間体積に対する最密に充填されたメディアのメディア間の空隙を含めた体積の比率をいう。

【0043】

本発明方法において、分散物中のメディアまたは分散機に由来する夾雑物は100ppm以下、好ましくは50ppm 以下、更に好ましくは10ppm 以下である。

本発明方法を適用する水不溶性写真用固体微粒子分散物は固体微粒子の含量3ないし60重量%であることが好ましく、より好ましくは20ないし60重量%、更に好ましくは32ないし45重量%であり、残部が分散媒としての水である。

これらの固体微粒子分散物を調製するときは、分散助剤を存在させるのが好ましい。従来知られている分散助剤としては、アルキルフェノキシエトキシエタンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナトリウムオレイルメチルタウライド、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮重物、ポリアクリル酸、ポリメタ

クリル酸、マレイン酸アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、硫酸セルロース等のアニオン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリアルキレンオキサイドのブロックポリマーなどのノニオン系分散剤、カチオン系分散剤やベタイン系分散剤があげられる。これらは分散される素材に対し、重量比で2ないし30%、好ましくは5ないし20%用いられる。

【0044】

また固体微粒子分散物の調製時に分散物の安定化や低粘度化の目的でポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、多糖類、ゼラチンなどの親水性コロイドを共存させることもできる。

【0045】

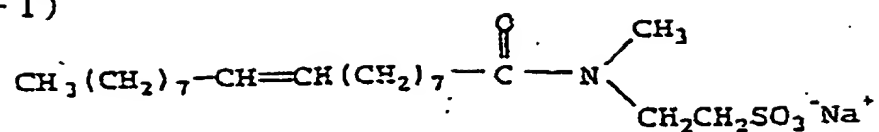
分散助剤の添加時期は上記の範囲で有れば微粒子化前、微粒子化中、微粒子化後のいずれの時期に添加しても良い。

以下に本発明で用いることができる分散助剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

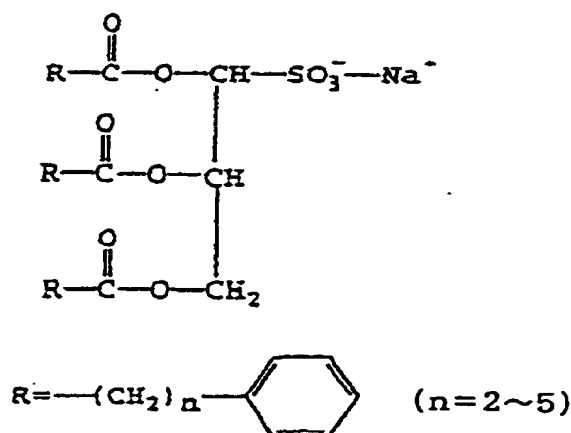
【0046】

【化 26】

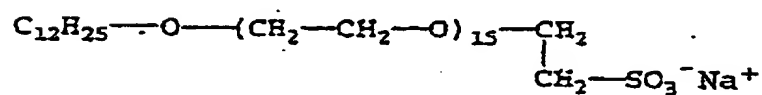
(V-1)



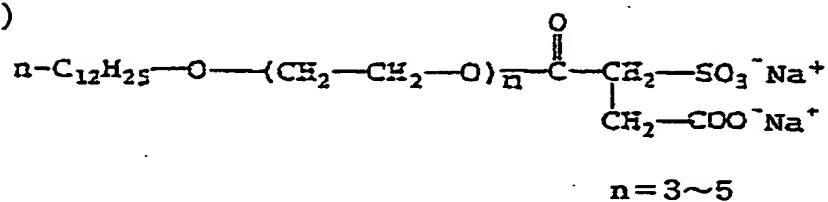
(V-2)



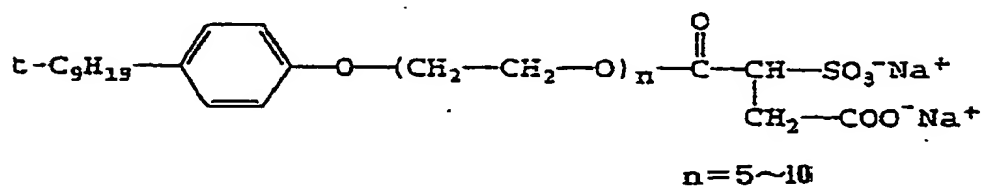
(V-3)



(V-4)



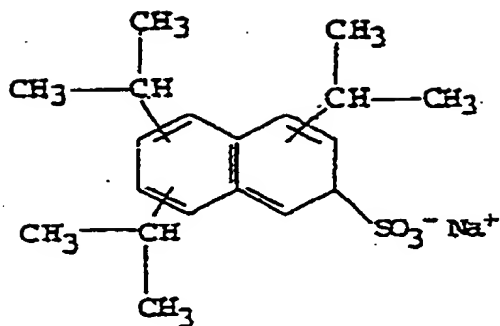
(V-5)



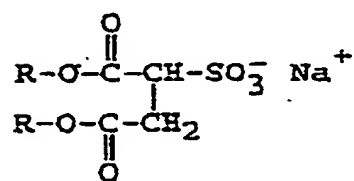
【0047】

【化 27】

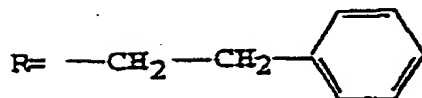
(V-6)



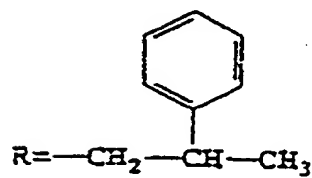
(V-7)



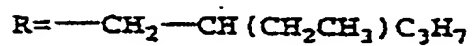
(V-8)



(V-9)



(V-10)



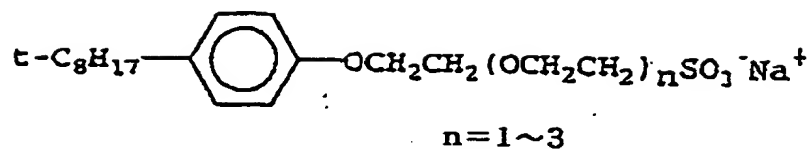
(V-11)



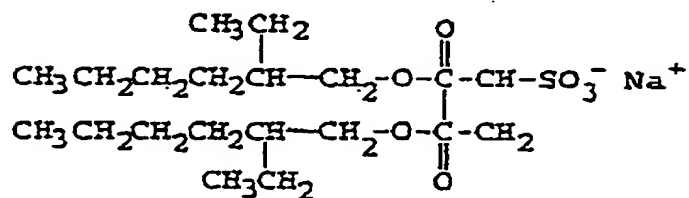
【0048】

【化 28】

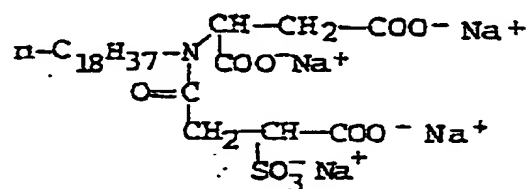
(V-12)



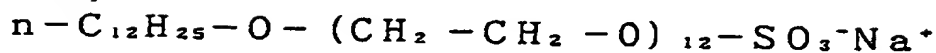
(V-13)



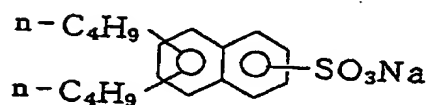
(V-14)



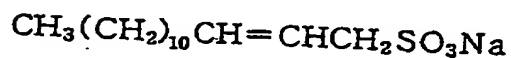
(V-15)



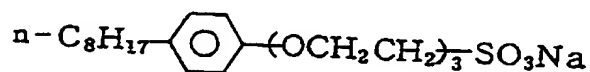
(V-16)



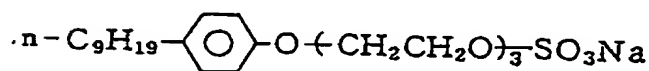
(V-17)



(V-18)



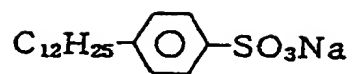
(V-19)



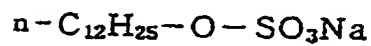
【0049】

【化 29】

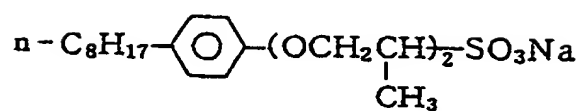
(V-20)



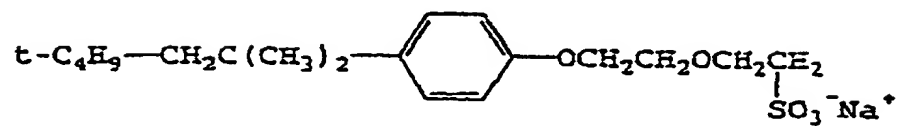
(V-21)



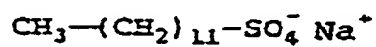
(V-22)



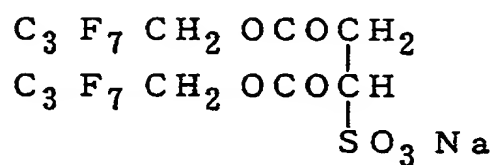
(V-23)



(V-24)



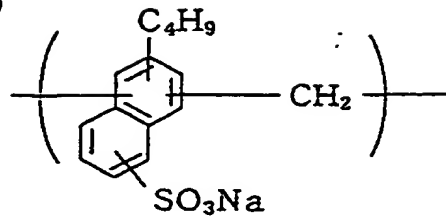
(V-25)



【0050】

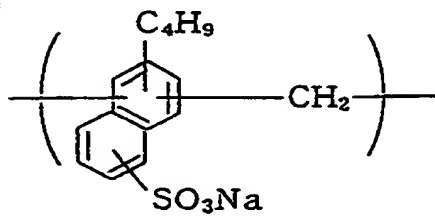
【化 30】

(VI-1)



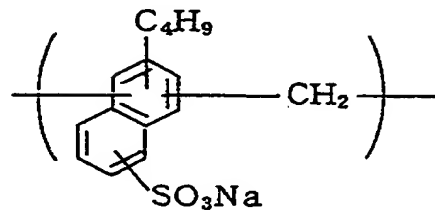
数平均分子量 1600

(VI-2)



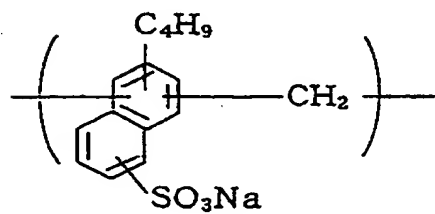
数平均分子量 2900

(VI-3)



数平均分子量 4500

(VI-4)

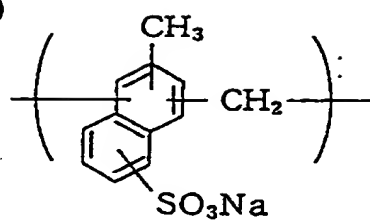


数平均分子量 6700

【0051】

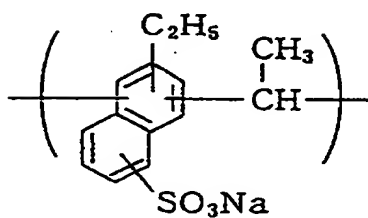
【化 3 1】

(VI-5)



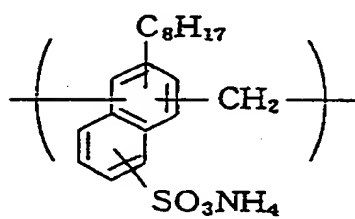
数平均分子量 2300

(VI-6)



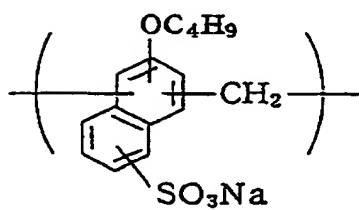
数平均分子量 3400

(VI-7)



数平均分子量 6900

(VI-8)

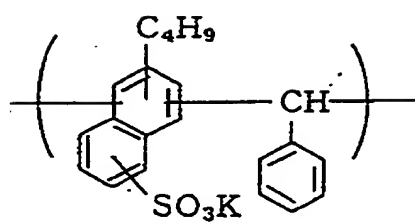


数平均分子量 4200

【0052】

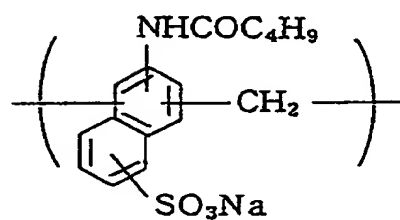
【化 3 2】

(VI-9)



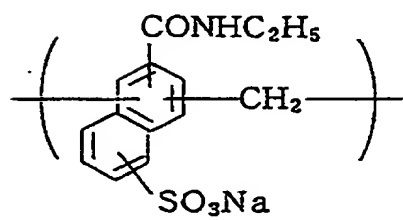
数平均分子量 5500

(VI-10)



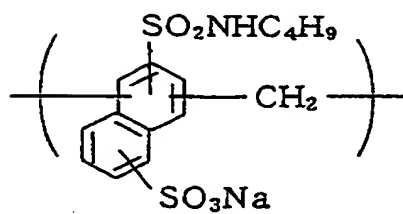
数平均分子量 2400

(VI-11)



数平均分子量 2100

(VI-12)

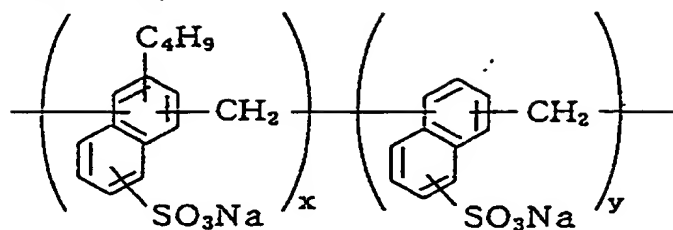


数平均分子量 1700

【0053】

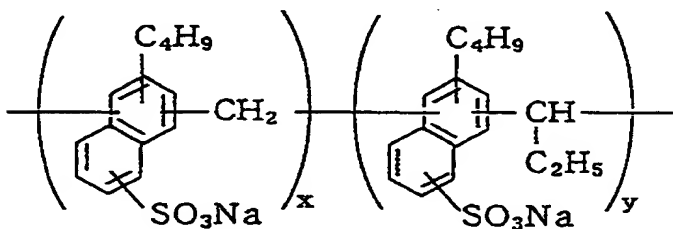
【化 33】

(VI-13)



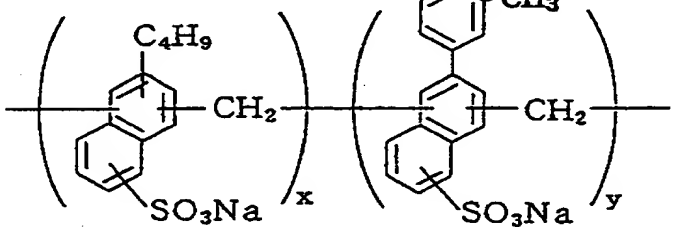
$x/y = 75/25$ (モル分率) 数平均分子量 3900

(VI-14)



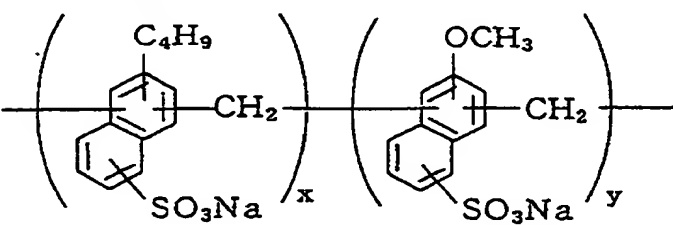
$x/y = 50/50$ (モル分率) 数平均分子量 4500

(VI-15)



$x/y = 95/5$ (モル分率) 数平均分子量 4000

(VI-16)

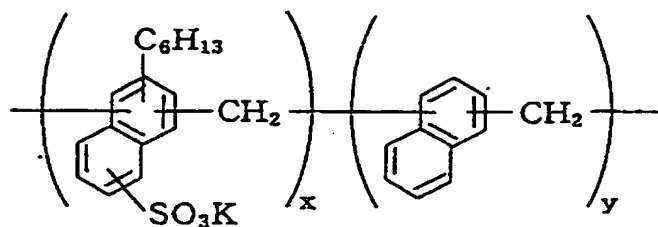


$x/y = 60/40$ (モル分率) 数平均分子量 6200

【0054】

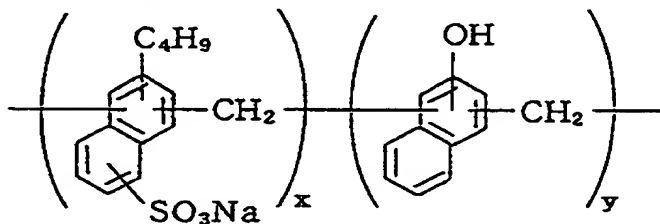
【化 34】

(VI-17)



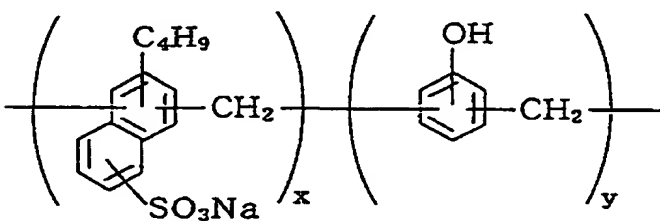
$x/y = 50/50$ (モル分率) 数平均分子量 3400

(VI-18)



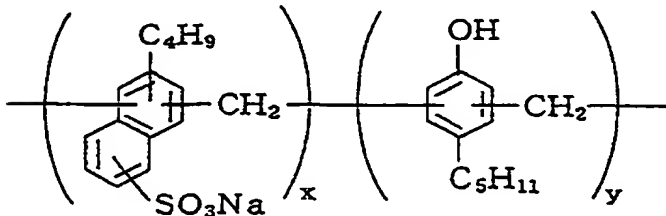
$x/y = 60/40$ (モル分率) 数平均分子量 2200

(VI-19)



$x/y = 70/30$ (モル分率) 数平均分子量 5300

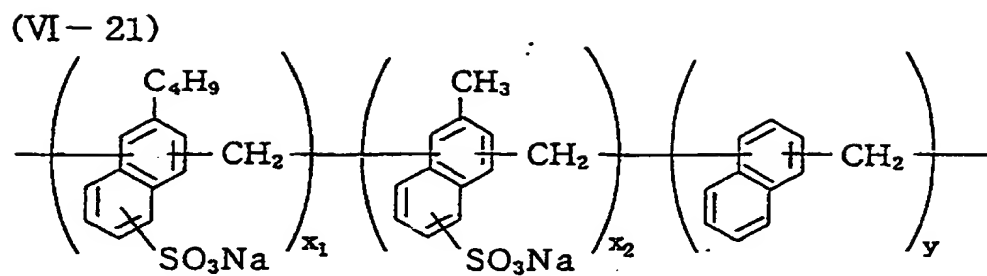
(VI-20)



$x/y = 80/20$ (モル分率) 数平均分子量 4600

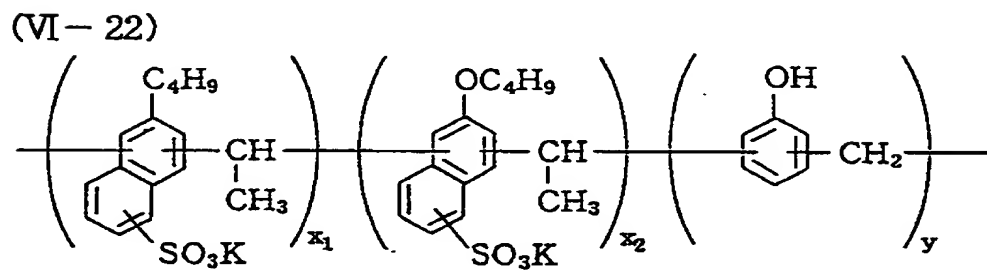
【0055】

【化 35】



$$x_1/x_2/y = 60/30/10 \text{ (モル分率)}$$

数平均分子量 4900



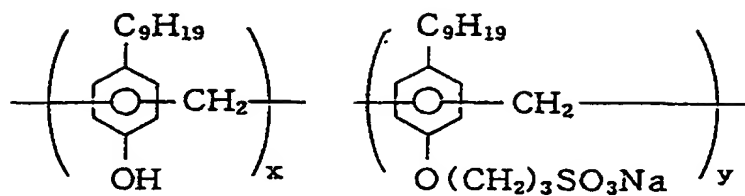
$$x_1/x_2/y = 50/30/20 \text{ (モル分率)}$$

数平均分子量 3300

【0056】

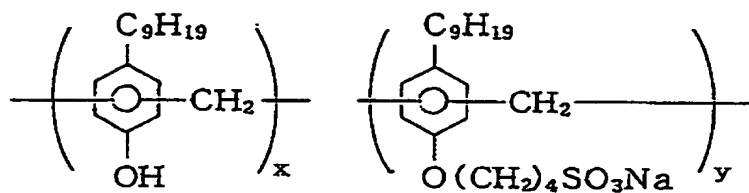
【化 36】

(VII-1)



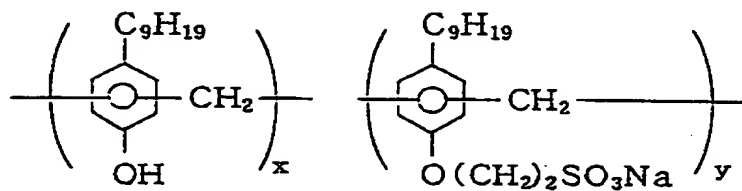
$$x : y = 50 : 50 \quad x + y \doteq 6$$

(VII-2)



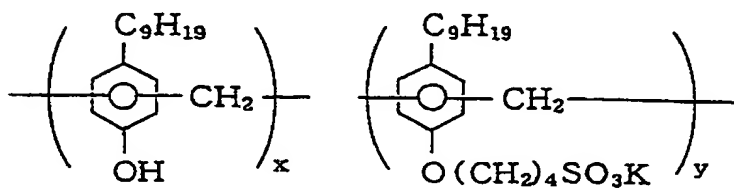
$$x : y = 55 : 45 \quad x + y \doteq 7$$

(VII-3)



$$x : y = 20 : 80 \quad x + y \doteq 6$$

(VII-4)

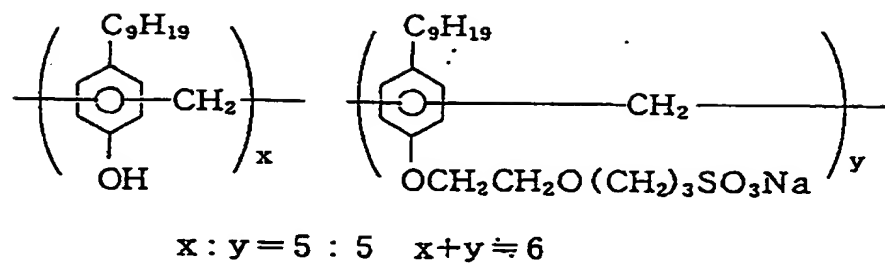


$$x : y = 75 : 25 \quad x + y \doteq 6$$

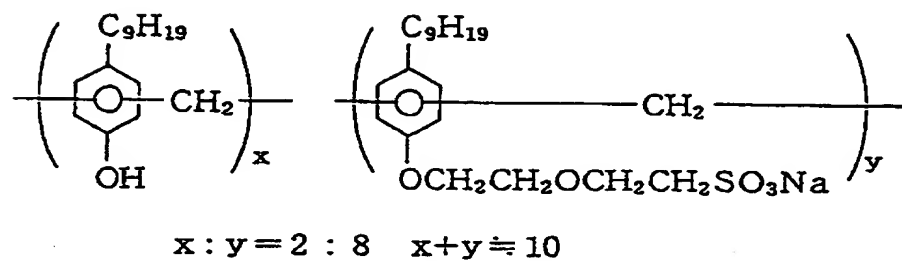
【0057】

【化 37】

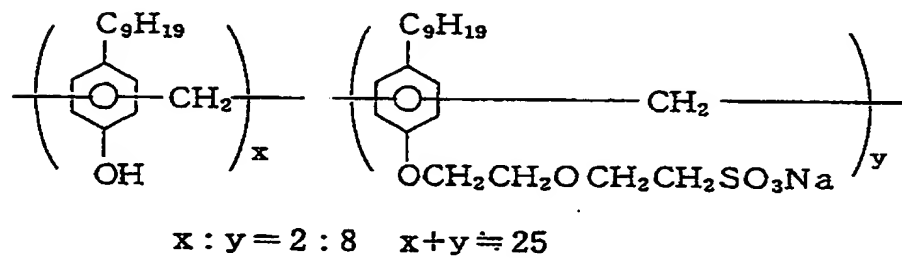
(VII-5)



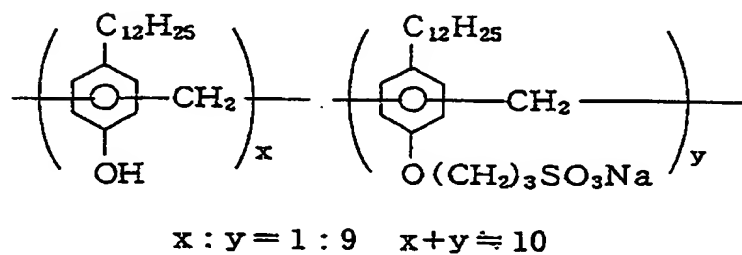
(VII-6)



(VII-7)



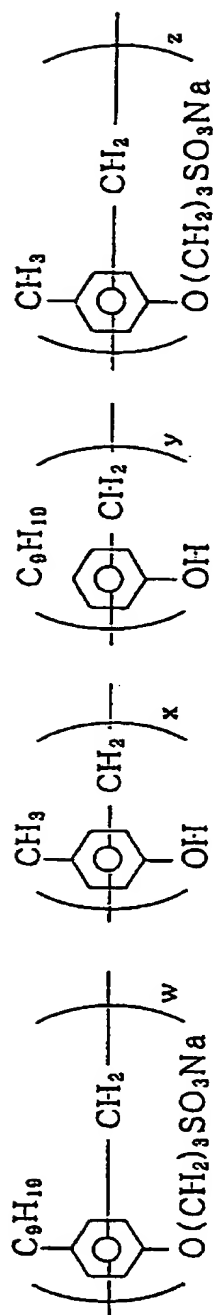
(VII-8)



【0058】

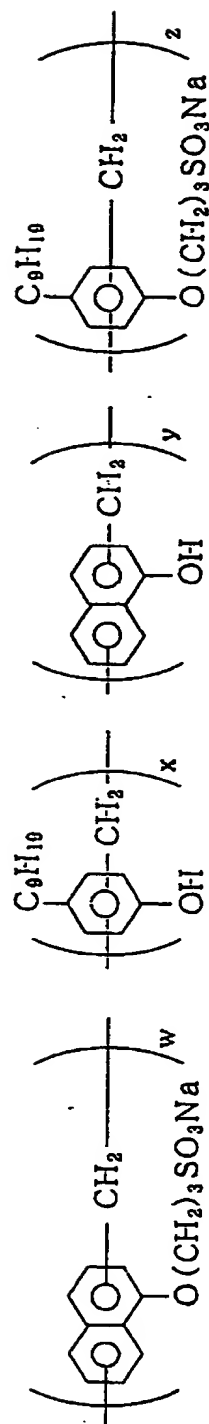
【化 38】

(VII-9)



$$(w+z):(x+y)=5:5 \quad w+x+y+z=5$$

(VII-10)

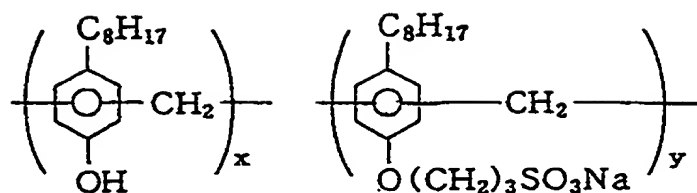


$$(w+z):(x+y)=8:2 \quad w+x+y+z=8$$

【0059】

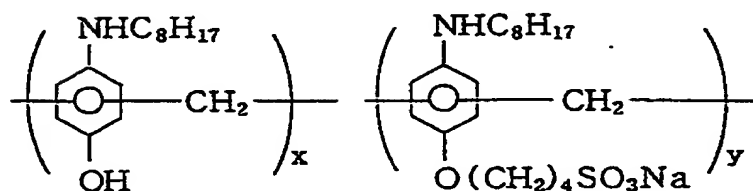
【化 39】

(VII-11)



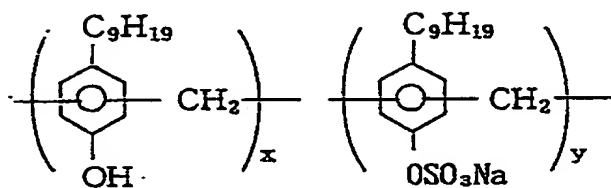
$$x : y = 4 : 6 \quad x + y \cong 8$$

(VII-12)



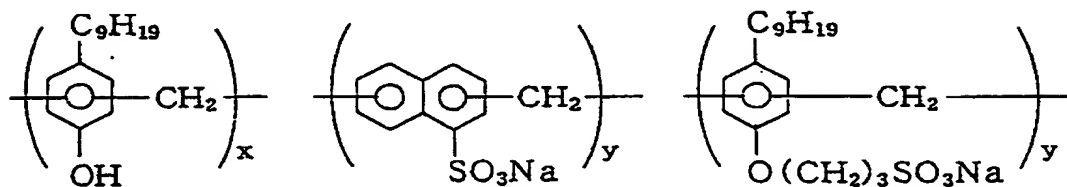
$$x : y = 5 : 5 \quad x + y \cong 4$$

(VII-13)



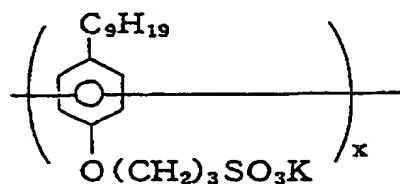
$$x : y = 6 : 4 \quad x + y \cong 6$$

(VII-14)



$$x : y : z = 4 : 3 : 3 \quad x + y + z \cong 6$$

(VII-15)

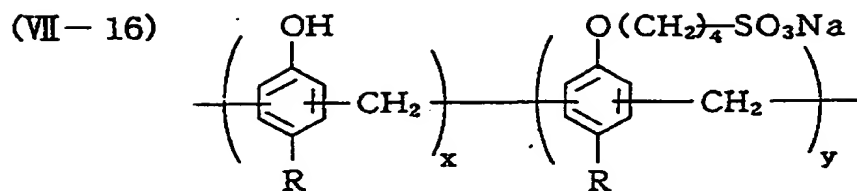


$$x \cong 6$$

特平 1 0 - 2 9 1 3 5 9

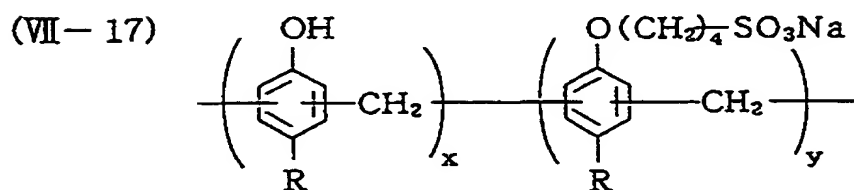
【 0 0 6 0 】

【化 40】

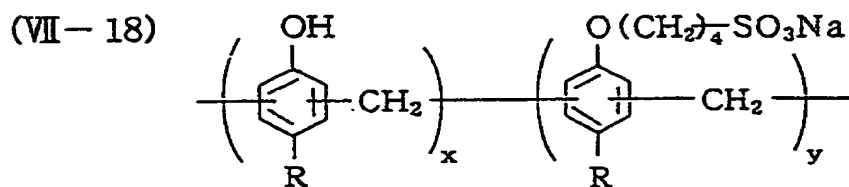
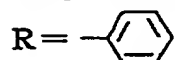


$x/y = 0/100$ (モル%)

$\text{R} = \text{---C}_5\text{H}_{11}^{(t)}$ 又は $\text{---C}_9\text{H}_{19}^{(m)}$ $\text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 75/25$ (モル%)

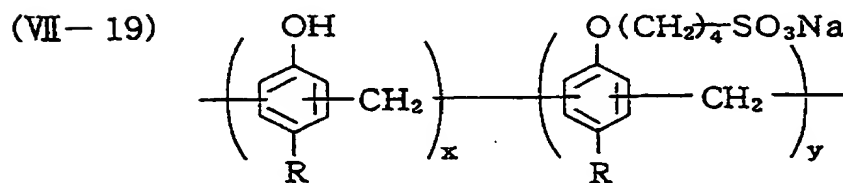


$x/y = 20/80$ (モル%)



$x/y = 20/80$ (モル%)

$\text{R} = \text{---C}_5\text{H}_{11}^{(t)}$ 又は $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{---C}_5\text{H}_{11} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} = 50/50$ (モル%)



$x/y = 20/80$ (モル%)

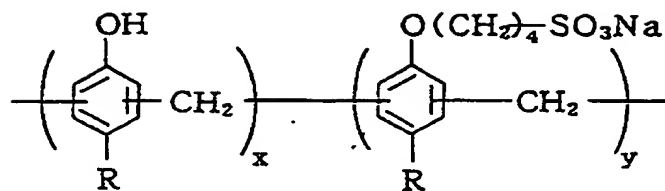
$\text{R} = \text{---C}_4\text{H}_9^{(t)}$

●
特平 1 0 — 2 9 1 3 5 9

【 0 0 6 1 】

【化 4 1】

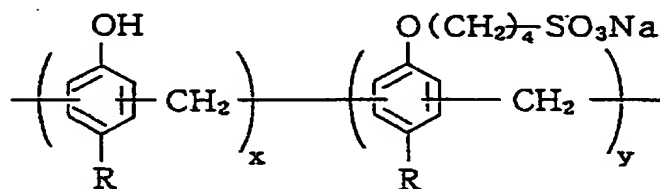
(VII-20)



$$x/y = 20/80 \text{ (モル\%)}$$

$$\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(n)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 100/0 \text{ (モル\%)}$$

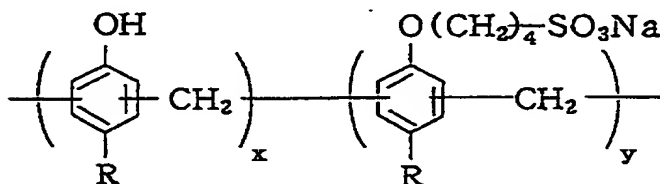
(VII-21)



$$x/y = 10/90 \text{ (モル\%)}$$

$$\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(n)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 50/50 \text{ (モル\%)}$$

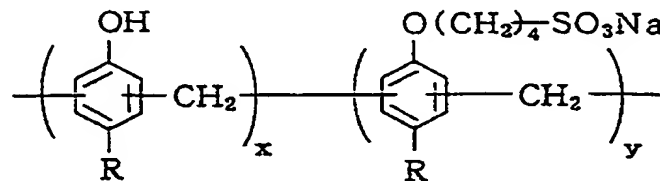
(VII-22)



$$x/y = 0/100 \text{ (モル\%)}$$

$$\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(n)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 100/0 \text{ (モル\%)}$$

(VII-23)

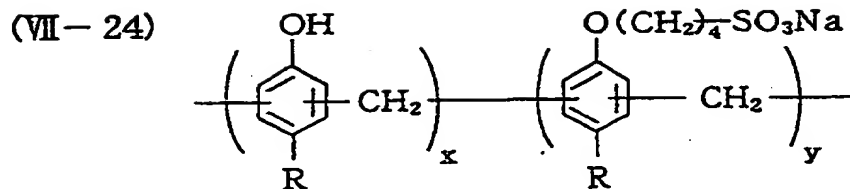


$$x/y = 0/100 \text{ (モル\%)}$$

$$\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(n)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 50/50 \text{ (モル\%)}$$

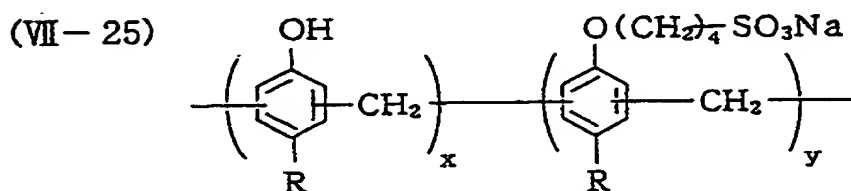
【0062】

【化42】



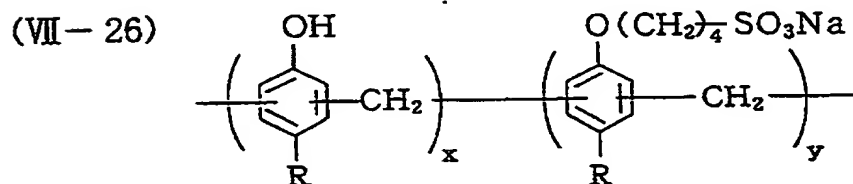
$$x/y = 30/70 \text{ (モル\%)}$$

$$R = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(n)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 50/50 \text{ (モル\%)}$$



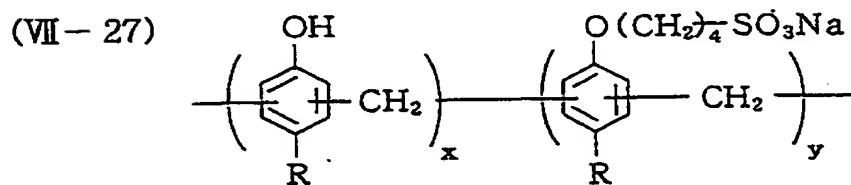
$$x/y = 20/80 \text{ (モル\%)}$$

$$R = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(n)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 25/75 \text{ (モル\%)}$$



$$x/y = 20/80 \text{ (モル\%)}$$

$$R = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(n)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 50/50 \text{ (モル\%)}$$



$$x/y = 20/80 \text{ (モル\%)}$$

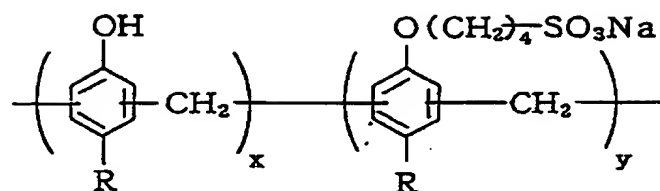
$$R = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(n)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 75/25 \text{ (モル\%)}$$

特平 1 0 - 2 9 1 3 5 9

【 0 0 6 3 】

【化 4 3】

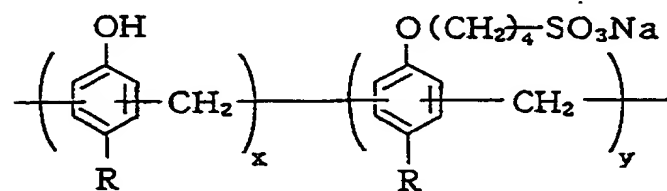
(VII-28)



$$x/y = 60/40 \text{ (モル\%)}$$

$$\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(n)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 100/0 \text{ (モル\%)}$$

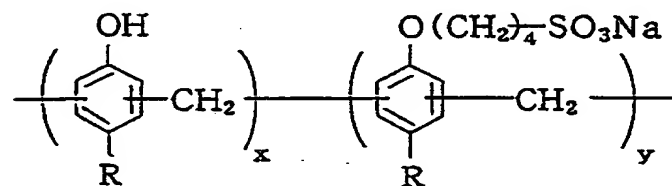
(VII-29)



$$x/y = 40/60 \text{ (モル\%)}$$

$$\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(n)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 50/50 \text{ (モル\%)}$$

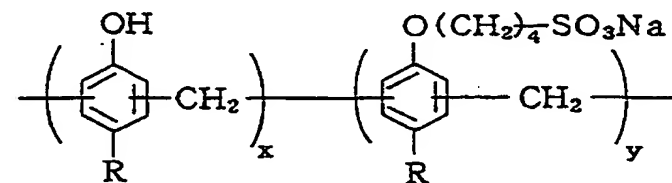
(VII-30)



$$x/y = 40/60 \text{ (モル\%)}$$

$$\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(n)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 75/25 \text{ (モル\%)}$$

(VII-31)



$$x/y = 40/60 \text{ (モル\%)}$$

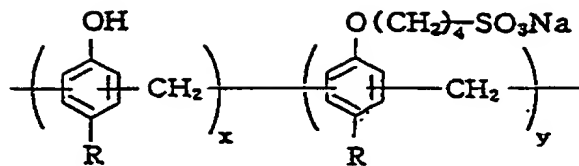
$$\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(n)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 100/0 \text{ (モル\%)}$$

●
特平 1 0 - 2 9 1 3 5 9

【 0 0 6 4 】

【化 4 4】

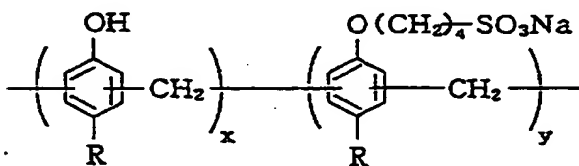
(VII-32)



$$x/y = 60/40 \text{ (モル\%)}$$

$$\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(m)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 0/100 \text{ (モル\%)}$$

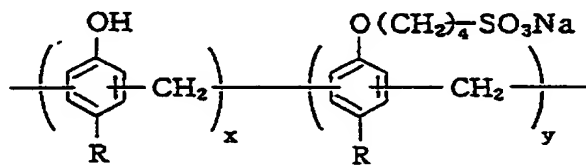
(VII-33)



$$x/y = 60/40 \text{ (モル\%)}$$

$$\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(m)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 25/75 \text{ (モル\%)}$$

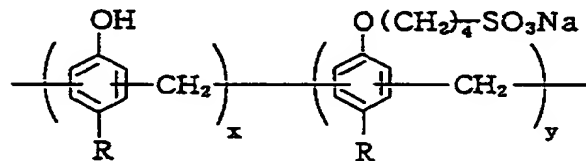
(VII-34)



$$x/y = 60/40 \text{ (モル\%)}$$

$$\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(m)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 50/50 \text{ (モル\%)}$$

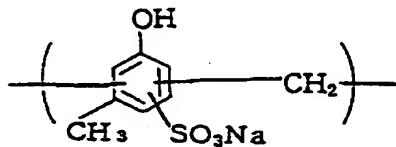
(VII-35)



$$x/y = 60/40 \text{ (モル\%)}$$

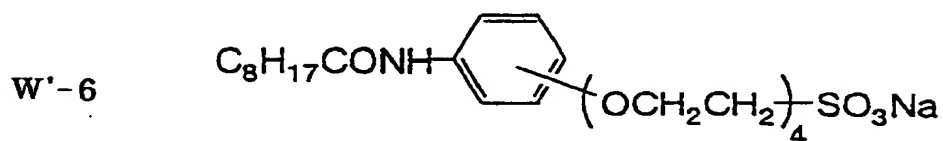
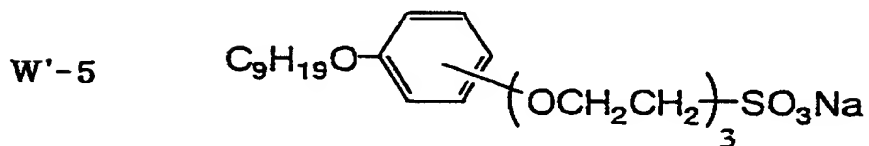
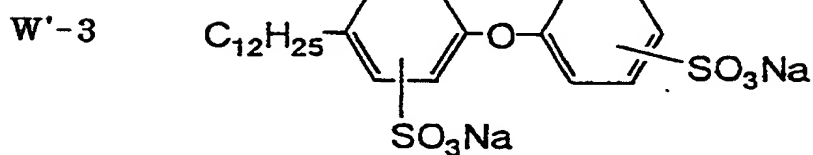
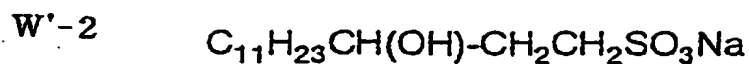
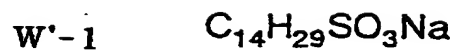
$$\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}^{(t)} \text{ 又は } -\text{C}_9\text{H}_{19}^{(m)} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}/\text{C}_9\text{H}_{19} = 75/25 \text{ (モル\%)}$$

(VII-36)



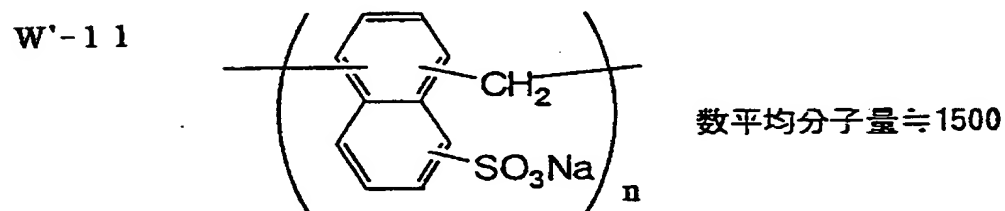
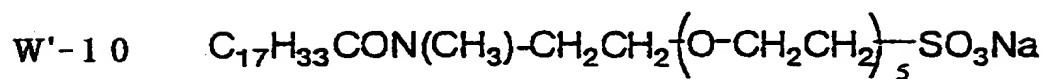
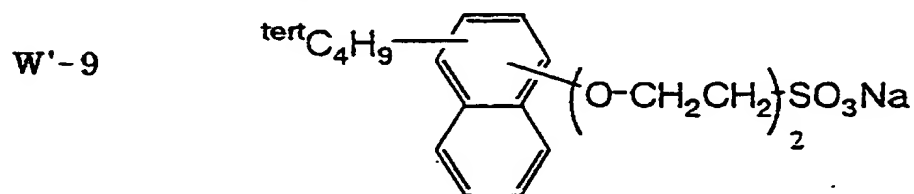
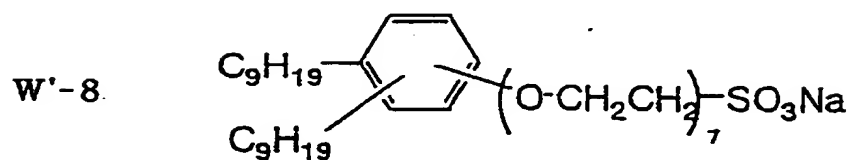
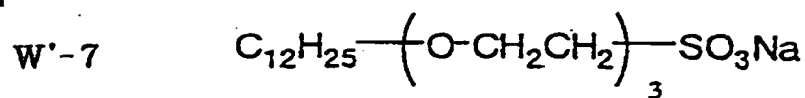
【0065】

【化45】



【0066】

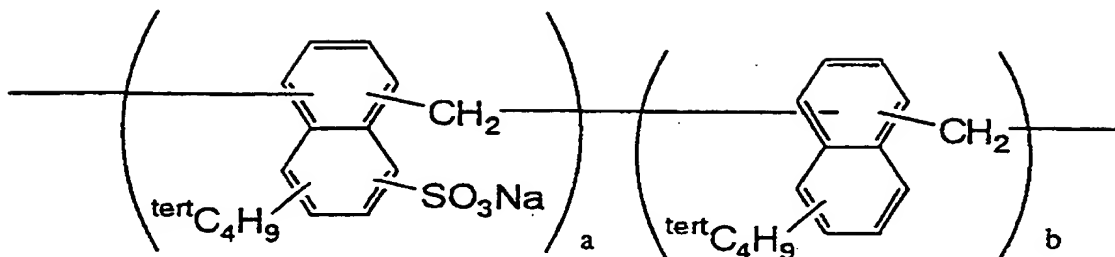
【化 46】



【0067】

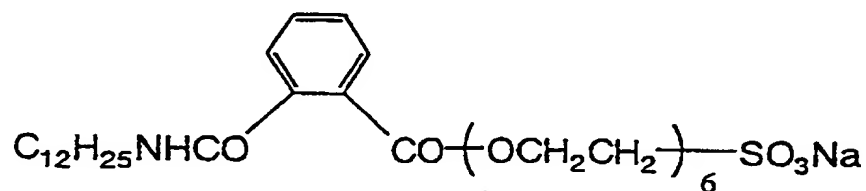
【化 47】

W'-12



数平均分子量 \div 1500 $a/b \div 20/80(\text{wt})$

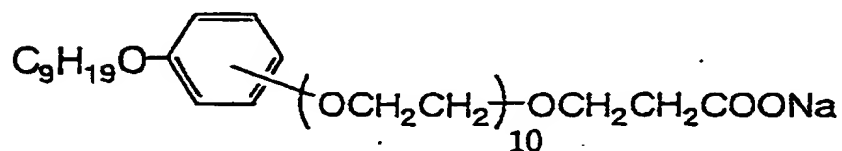
W'-13



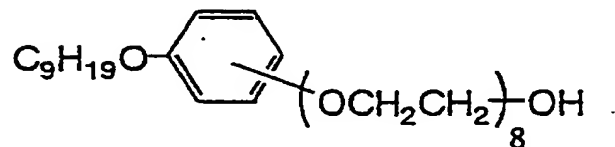
【0068】

【化 48】

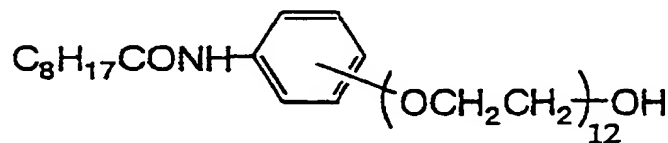
W'-14



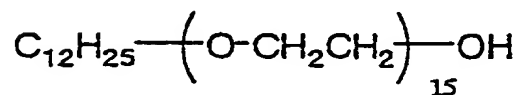
W'-15



W'-16

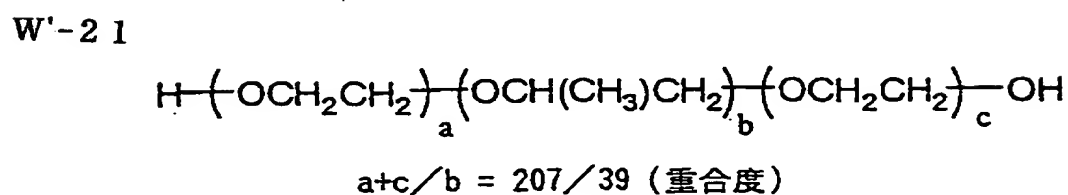
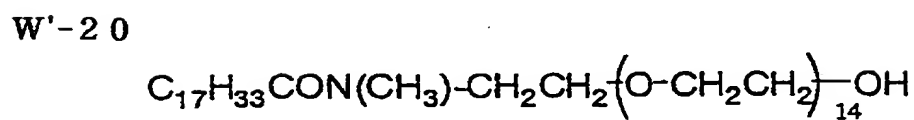
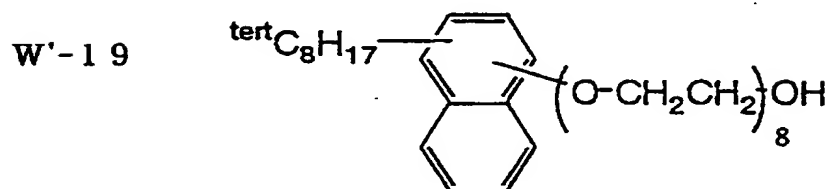
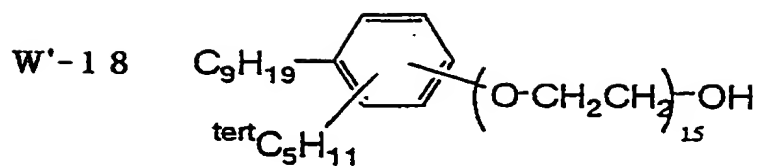


W'-17



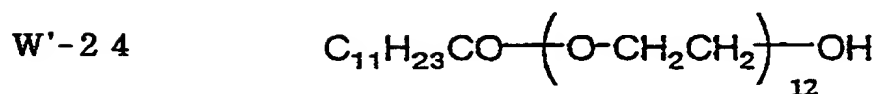
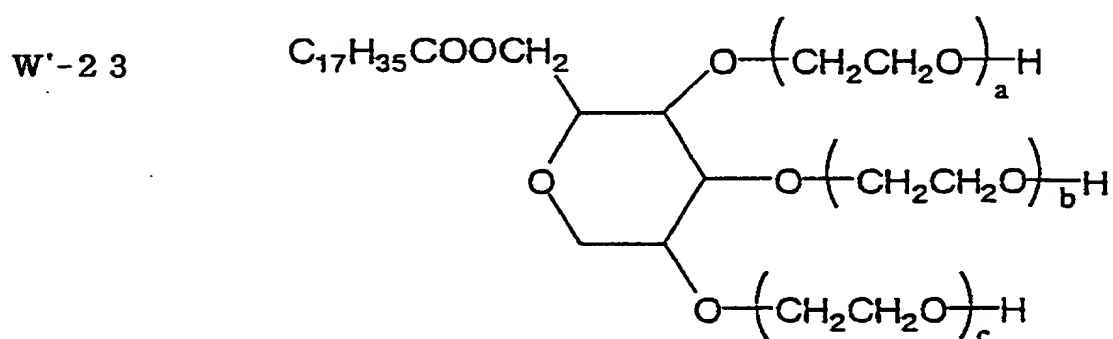
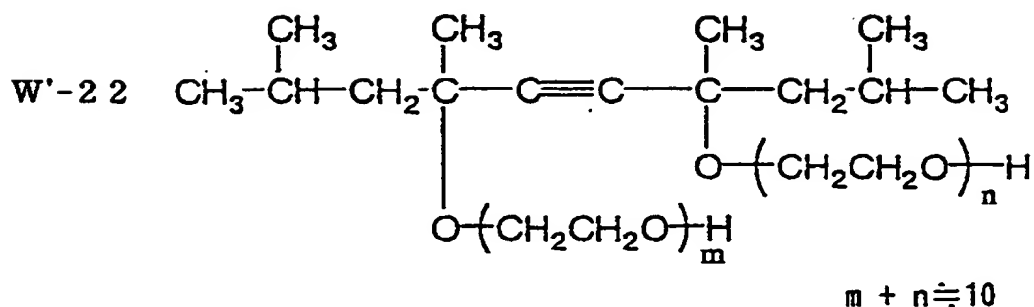
【0069】

【化 49】



【0070】

【化 50】



W'-25 エマルゲンLS (商品名、花王株式会社製)

W'-26 エマルゲンMS (商品名、花王株式会社製)

W'-27 SYNPERONIC NCE (商品名、ICI製)

【0071】

これらの他に、ICI製のSYNPERONIC NCE 5、NCE 6、NCE 7や花王株式会社製のエマルゲンLSやMSを用いてもよい。

微粒子化後のpHは4.5以上8以下が望ましく、微粒子化前、中または後にpHを調節するのが好ましい。また分散安定性を付与する目的で、微粒子化前または後に分散液を加熱処理しても良い。

また本発明においては、固体微粒子分散物に親水性コロイド溶液を混合した分散物とするのが良い。これにより保存中の沈降を防止したり、そのまま支持体上に塗布し、写真感光材料を作成することができる。この分散物中の写真有用化合物の含量は、高い方が、製造の生産性が高く、保存の設備が小型化でき、塗布時の乾燥負荷も低く抑えられ得る。この含量は、3重量%以上50重量%以下、好ましくは7重量%以上、30重量%以下、より好ましくは10重量%以上25重量%以下である。

親水性コロイドとしてはゼラチンが好ましい。

【0072】

写真感光材料として染料の微粒子を含有してなる層を設けるには、このようにして得た微粒子を適当なバインダー中に分散させることによってほぼ均一な粒子の固体分散物として調製した後、これを所望の支持体上に塗設することによって設けることができる。

上記バインダーは感光性乳剤層や、非感光性層に用いることができる親水性のコロイドであれば特に制限はないが、通常ゼラチンまたはポリビニルアルコールやポリアクリルアミド等の合成ポリマーが用いられる。

【0073】

本発明方法により調製される固体分散物中の微粒子は、平均粒子径0.005 μm ないし10 μm 、好ましくは0.01 μm ないし1 μm 、より好ましくは0.05 μm ないし0.5 μm であることが好ましい。

本発明方法により調製される染料の固体微粒子分散物は、ハロゲン化銀写真感光材料において、染料の色相に応じて非感光性親水性コロイド層に含有されるが、該非感光性層が複数層設けられている態様の感光材料においては、これらの複数層に含有させることもできる。

【0074】

このようなハロゲン化銀感光材料の例としては、X線感光フィルム、印刷用フィルム、黑白ネガフィルム、カラーネガフィルム、カラー反転フィルム、映画用フィルム、カラーペーパー等をあげることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる種々の技術や無機ま

たは有機の素材については一般にはリサーチディスクロージャーNo.308119(1989年)に記載されたものを用いることができる。これに加えて、本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる種々の技術や無機または有機の素材については、欧州特許第436938A2号の下記の箇所及び下記に引用の特許に記載されている。

【0075】

項 目	該 当 箇 所
1) 層構成	第146頁34行目～第147頁25行目
2) ハロゲン化銀乳剤	第147頁26行目～第148頁12行目
3) イエローカプラー	第137頁35行目～第146頁33行目、第149頁21行目～23行目
4) マゼンタカプラー	第149頁24行目～第28行目；欧州特許第421, 453A1号の第3頁5行目～第25頁55行目
5) シアンカプラー	第149頁29行目～33行目；欧州特許第432, 804A2号の第3頁28行目～第40頁2行目
6) ポリマーカプラー	第149頁34行目～38行目；欧州特許第435, 334A2号の第113頁39行目～第123頁37行目
7) カラーードカプラー	第53頁42行目～第137頁34行目、第149頁39行目～45行目
8) その他の機能性カプラー	第7頁1行目～第53頁41行目、第149頁46行目～第10頁3行目；欧州特許第435, 334A2号の第3頁1行目～第29頁50行目

【0076】

9) 防腐・防黴剤	第150頁25行目～28行目
10) ホルマリン スカベンジャー	第149頁15行目～17行目
11) その他の添加剤	第153頁38行目～47行目；欧州特許第421

- ， 453A1号の第75頁21行目～第84頁56
行目、第27頁40行目～第37頁40行目
- 12) 分散方法 第150頁4行目～24行目
- 13) 支持体 第150頁32行目～34行目
- 14) 膜厚・膜物性 第150頁35行目～49行目
- 15) 発色現像・黒白 第150頁50行目～第151頁47行目；欧州特
現像・かぶらせ工程 許第442， 323A2号の第34頁11行目～5
4行目、第35頁14行目～22行目
- 16) 脱銀工程 第151頁48行目～第152頁53行目
- 17) 自動現像機 第152頁54行目～第153頁2行目
- 18) 水洗・安定工程 第153頁3行目～37行目

【0077】

【実施例】

以下本発明を実施例に従って説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0078】

実施例 1

(固体微粒子分散物 S-1～14 の作成)

化合物 IX-1 のウェットケーキ (17.6重量%の水を含む)	2.80kg
化合物 V-12 (31重量%の水溶液)	0.376kg
防腐剤 (A) (7%水溶液)	0.011kg
水	4.02kg
計	7.21kg

NaOHで pH = 7.2 に調整。

上記組成のスラリーをディゾルバーで攪拌して粗分散した後表 1 に記載の条件で分散し、下記分散液の吸光度比が 0.4 になるまで分散し、固体微粒子分散物 S-1～S-14 を得た。ただし S-8、S-9、S-10 は、分散液の吸収は測定せず S-7 と同じ分散時間で終了した。S-14 は吸光度比が 0.17 になるまで分散した。なお、これらの固体微粒子のスラリーの分散粒子の分散処理剤の径は、も

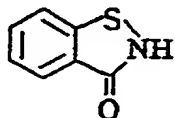
のによって違うが、約 50 ～ 約 100 μm である。

得られた固体微粒子分散物の性能は表 1 に示した。

防腐剤 A

【0079】

【化 51】



【0080】

【表 1】

表 1

分散物	分散機	マテリアル分離方法	マテリアル		周速 (m/s)	染料
			材質 (1)	平均径 [mm]	充填率[%]	
S-1 比較例	UVX-2 ²⁾	キャップセパレータ	アルミナ	0.5	87	IX-1
S-2 "	"	"	イットリウム-ジルコニウム	0.5	"	"
S-3 本発明	アジテータミル ³⁾	スクリーン+オーバークヤップ	アルミナ	0.5	80	"
S-4 "	"	"	イットリウム-ジルコニウム	1	"	"
S-5 "	"	"	"	0.5	"	"
S-6 "	"	"	"	0.3	"	"
S-7 "	"	"	"	0.1	"	"
S-8 "	"	"	"	"	"	III-2
S-9 "	"	"	"	"	"	III-3
S-10 "	"	"	"	"	"	III-5
S-11 "	スーパ-アベックスミル ⁴⁾	セントリーセパレータ	"	0.3	"	IX-1
S-12 "	"	"	"	0.1	"	"
S-13 "	"	"	"	"	"	"
S-14 "	"	"	"	"	"	"

1) 使用したアルミナの嵩密度は 3.8g/cm³, ビッカース硬度は 15GPa, 破壊靱性は 3.7MPam^{1/2}

使用したジルコニウムの嵩密度は 6.0g/cm³, ビッカース硬度は 14GPa, 破壊靱性は 7.0MPam^{1/2}

2) UVX-2 (商品名、アイメックス社製)

3) 「アジテータミル LMK-4」 (商品名) (粉碎室の容量は 4 リットル; ディスク径は 100mm)

4) 「スーパ-アベックスミル SAM-1」 (商品名) (粉碎室の容量は 1 リットル; ディスク径は 70mm)

【0081】

【表 2】

表 2

分散物	平均滞留時間 [分]	夾雜物 [ppm]	面欠陥数 (相対値)	分散物の平均粒子サイズ [μm]
S-1 比較例	250	300	250	0.30
S-2 "	50	120	25	"
S-3 本発明	250	95	7	0.29
S-4 "	100	70	4	"
S-5 "	50	50	2	"
S-6 "	22	5.0	0	"
S-7 "	6	1.0	0	"
S-8 "	6	1.0	0	0.28
S-9 "	6	1.0	0	0.28
S-10 "	6	1.0	0	0.29
S-11 "	7	0.8	0	"
S-12 "	4	0.3	0	"
S-13 "	3	0.3	0	"
S-14 "	12	0.3	0	0.08

【0082】

分散機は粉碎室内壁は全てジルコニア強化アルミナ、ディスクまたはピン、ギャップセパレータ、セントリーセパレータまたはスクリーン（孔径0.05mm）はジルコニア製である。

（塗膜欠陥の評価）

分散物にゼラチンを添加し透明TAC上に塗設して、一定面積当たりの欠陥の数を計測した。

（磨耗物の定量）

分散液中のZr,AlをICP発光分光法で定量しメディアないし分散機由来の夾雑物量を計算した。

（分散液の吸収）

分散液をそれぞれ写真有用化合物が16ppmになるように希釈し、可視域での最大吸光度(A1)と、A1に対し、最大吸光度を与える波長よりも長波の波長500nmでの吸光度(A2)の比(A2/A1)を求めた。

【0083】

本発明の固体微粒子分散物は、メディアからの夾雑物が少なく、欠陥がない。また小サイズのメディアを使えるので、さらに微細化、粗大粒子の減少が可能である。これらの固体微粒子分散物を以下の実施例のハロゲン化銀写真感光材料の作成に用いた。

実施例2

（試料201の作製）

下塗りを施した厚み127 μ mの三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層よりなる多層カラー感光材料を作製し、試料201とした。数字は m^2 当りの添加量を表す。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

【0084】

第1層：ハレーション防止層

分散物S-10	III-25として0.28g
ゼラチン	2.20g

紫外線吸収剤 U-1	0.27 g
紫外線吸収剤 U-3	0.08 g
紫外線吸収剤 U-4	0.08 g
高沸点有機溶媒 Oil-1	0.29 g
カプラー C-9	0.12 mg

【0085】

第2層：中間層

ゼラチン	0.38 g
化合物 Cp d-K	5.0 mg
紫外線吸収剤 U-2	3.0 mg
高沸点有機溶媒 Oil-3	0.06 g
染料 D-4	10.0 mg

【0086】

第3層：中間層

黄色コロイド銀	銀量 0.007 g
ゼラチン	0.40 g

【0087】

第4層：第1赤感性乳剤層

乳剤 A	銀量 0.55 g
乳剤 B	銀量 0.23 g
表面をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径 0.11 μ m）	
	0.07 g
ゼラチン	1.11 g
カプラー C-1	0.04 g
カプラー C-2	0.09 g
化合物 Cp d-A	1.0 mg
化合物 Cp d-E	0.14 g
化合物 Cp d-K	2.0 mg
化合物 Cp d-H	4.4 mg

高沸点有機溶媒 Oil-2 0.09 g

【0088】

第5層：第2赤感性乳剤層

乳剤C 銀量 0.14 g

乳剤D 銀量 0.28 g

ゼラチン 0.65 g

カプラーC-1 0.05 g

カプラーC-2 0.11 g

化合物 Cp d-E 0.10 g

高沸点有機溶媒 Oil-2 0.09 g

【0089】

第6層：第3赤感性乳剤層

乳剤E 銀量 0.50 g

ゼラチン 1.56 g

カプラーC-3 0.63 g

化合物 Cp d-E 0.11 g

添加物 P-1 0.16 g

高沸点有機溶媒 Oil-2 0.04 g

【0090】

第7層：中間層

ゼラチン 0.50 g

化合物 Cp d-D 0.04 g

高沸点有機溶媒 Oil-3 0.08 g

分散物 S-8 III-2として 0.07 g

【0091】

第8層：中間層

黄色コロイド銀 銀量 0.01 g

ゼラチン 1.56 g

化合物 Cp d-A 0.12 g

化合物 C p d - I	0.04 mg
化合物 C p d - J	0.07 g
高沸点有機溶媒 Oil - 3	0.15 g

【0092】

第9層：第1緑感性乳剤層

乳剤 F	銀量	0.42 g
乳剤 G	銀量	0.38 g
乳剤 H	銀量	0.32 g

表面をかぶらせたコア／シェル型微粒子臭化銀乳剤

(平均粒径 0.11 μ m)	銀量	0.08 g
ゼラチン		1.53 g
カプラー C - 7		0.07 g
カプラー C - 8		0.17 g
化合物 C p d - B		0.30 mg
化合物 C p d - C		2.00 mg
化合物 C p d - K		3.0 mg
ポリマーラテックス P - 2		0.02 g
高沸点有機溶媒 Oil - 2		0.10 g

【0093】

第10層：第2緑感性乳剤層

乳剤 I	銀量	0.16 g
乳剤 J	銀量	0.34 g
ゼラチン		0.75 g
カプラー C - 4		0.20 g
化合物 C p d - B		0.03 g
ポリマーラテックス P - 2		0.01 g
高沸点有機溶媒 Oil - 2		0.01 g

【0094】

第11層：第3緑感性乳剤層

乳剤K	銀量	0.44 g
ゼラチン		0.91 g
カプラーC-4		0.34 g
化合物Cpd-B		0.06 g
ポリマーラテックスP-2		0.01 g
高沸点有機溶媒Oil-2		0.02 g

【0095】

第12層：イエローフィルター層

分散物S-7	IX-1として	0.24 g
黄色コロイド銀		0.02 g
ゼラチン		0.73 g
化合物Cpd-G		0.02 g
化合物Cpd-J		0.04 g
高沸点有機溶媒Oil-3		0.08 g
ポリマーM-1		0.23 g

【0096】

第13層：第1青感性乳剤層

乳剤L	銀量	0.35 g
ゼラチン		0.55 g
カプラーC-5		0.20 g
カプラーC-6		4.00 g
カプラーC-10		0.02 g
化合物Cpd-E		0.07 g
化合物Cpd-K		0.03 mg

【0097】

第14層：第2青感性乳剤層

乳剤M	銀量	0.06 g
乳剤N	銀量	0.10 g
ゼラチン		0.75 g

カプラーC-5	0.35 g
カプラーC-6	5.00 g
カプラーC-10	0.30 g
化合物Cpd-E	0.04 g

【0098】

第15層：第3青感性乳剤層

乳剤O	銀量	0.20 g
乳剤P	銀量	0.02 g
ゼラチン		2.40 g
カプラーC-6		0.09 g
カプラーC-10		0.90 g
化合物Cpd-E		0.09 g
化合物Cpd-M		0.05 mg
高沸点有機溶媒Oil-2		0.40 g
添加物P-2		0.10 g

【0099】

第16層：第1保護層

ゼラチン	1.30 g
紫外線吸収剤U-1	0.10 g
紫外線吸収剤U-2	0.03 g
紫外線吸収剤U-5	0.20 g
化合物Cpd-F	0.40 g
化合物Cpd-J	0.06 g
染料D-1	0.01 g
染料D-2	0.01 g
染料D-3	0.01 g
染料D-5	0.01 g
高沸点有機溶媒Oil-2	0.37 g

【0100】

第 17 層：第 2 保護層

微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径 $0.06\ \mu\text{m}$ 、AgI 含量 1 モル%）

銀量 0.05 g

ゼラチン 1.80 g

化合物 Cp d-L 0.8 mg

ポリメチルメタクリレート（平均粒径 $1.5\ \mu$ ）

5.00 g

メチルメタクリレートとメタクリル酸の 6 : 4 の共重合体

（平均粒径 $1.5\ \mu$ ） 0.10 g

シリコンオイル SO-1 0.030 g

界面活性剤 W-2 0.030 g

P-3 0.14 g

また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤 F-1 ~ F-11 を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤 H-1 及び塗布用、乳化用界面活性剤 W-1、W-3、W-4、W-5、W-6 を添加した。

更に防腐、防黴剤としてフェノール、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-ヒドロキシ安息香酸ブチルエステルを添加した。

試料 201 に用いた感光性乳剤は、表 3 に示した。

【0101】

【表 3】

表 3

乳剤	球相当径 (μ)	円相当径の 変動係数 (%)	全粒子平均 アスベクト比	灰度含有率 (モル%)	増感色素		増感色素		増感色素	
					種類	添加量 ($\times 10^{-4}$ mol/molAg)	種類	添加量 ($\times 10^{-4}$ mol/molAg)	種類	添加量 ($\times 10^{-4}$ mol/molAg)
A	0.20	16	1.6	4.0	S-1	8.1			S-3	0.3
B	0.25	15	3.0	4.0	S-1	8.9			S-3	0.3
C	0.22	14	2.5	4.0	S-1	8.8	S-2	0.2	S-3	0.2
D	0.36	10	3.6	4.0	S-1	8.8	S-2	0.3	S-3	0.2
E	0.49	18	5.0	2.0	S-1	6.7	S-2	0.5	S-3	0.2
F	0.15	15	1.0	3.5	S-4	15.1	S-5	1.5		
G	0.23	14	1.9	3.5	S-4	10.4	S-5	2.0		
H	0.32	11	2.4	3.5	S-4	7.5	S-5	1.4		
I	0.28	11	4.5	3.3	S-4	7.7	S-5	1.4		
J	0.40	16	4.0	3.3	S-4	7.2	S-5	1.4		
K	0.59	20	5.9	2.0	S-4	6.4	S-5	1.2		
L	0.24	14	3.4	4.6	S-5	6.5	S-7	2.5		
M	0.30	10	3.0	4.6	S-5	6.2	S-7	2.0		
N	0.40	9	4.5	1.6	S-5	5.6	S-7	1.8		
O	0.60	15	5.5	1.0	S-5	4	S-7	1.5		
P	0.80	18	25	1.0	S-5	3.4	S-7	1.1		

注1) 上記乳剤は、いずれも金・硫黄・セレンを用いて化学増感されている。

注2) 上記乳剤は、いずれも増感色素を化学増感前に添加している。

注3) 上記乳剤には、化合物F-5、F-7、F-8、F-9、F-10、F-11、F-12、F-13、F-14、F-15を適宜添加して

注4) 乳剤A、B、I、Jは主平面が(100)、その他は主平面が(111)の3重構造平板粒子である。

注5) 乳剤A、B、E、F、I、Pは表面感度よりも内部感度の方が高い乳剤である。

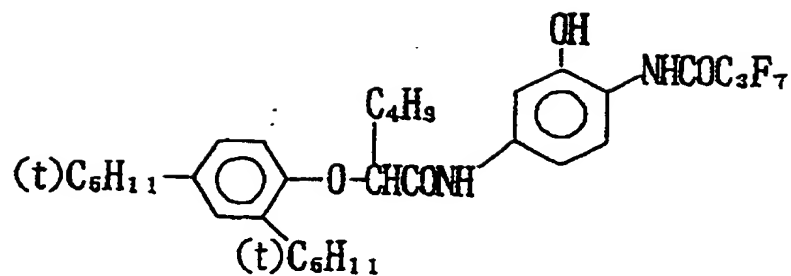
注6) 乳剤E、I、Pは化学増感後塩化銀をエドギン成長させた粒子である。

注7) 乳剤A、E、Fを除く粒子には1粒子あたり50本以上の転位が透過型電子顕微鏡にて観察される粒子である。

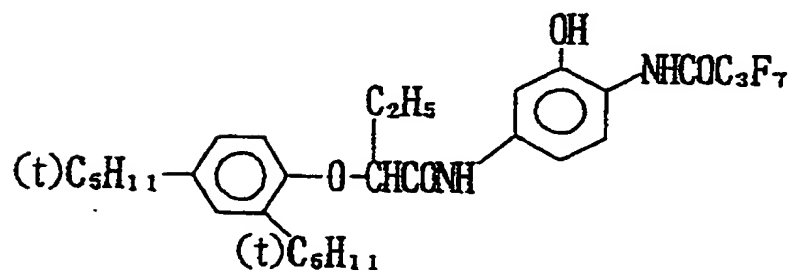
【0102】

【化 52】

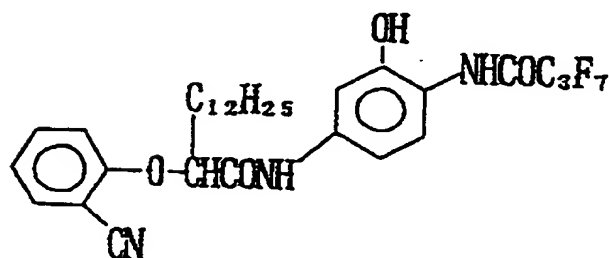
C-1



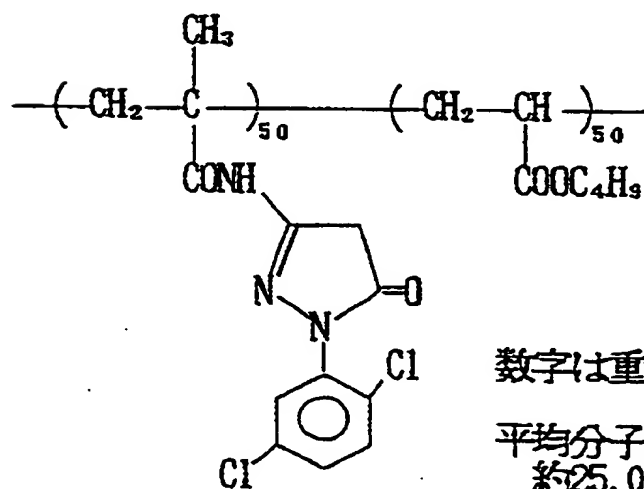
C-2



C-3



C-4



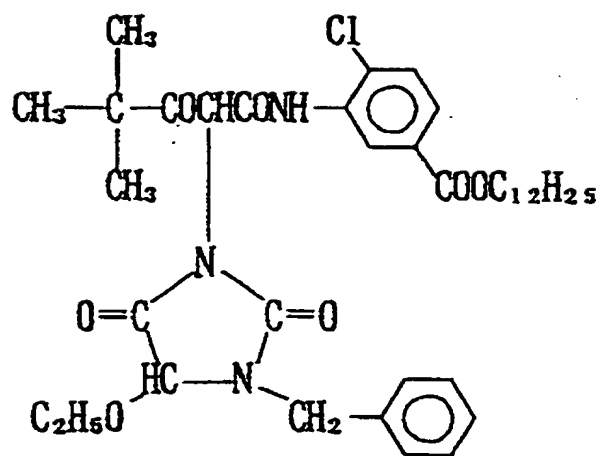
数字は重量%

平均分子量：
約25,000

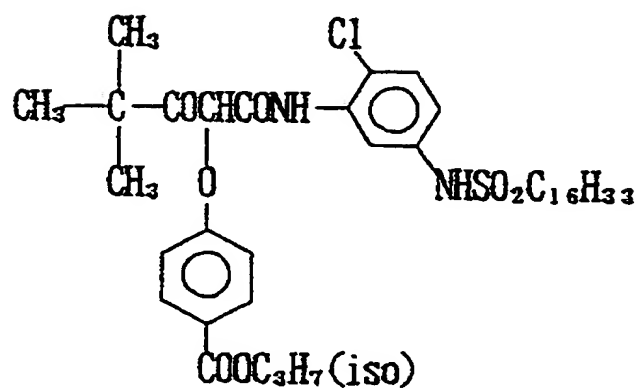
【0103】

【化 53】

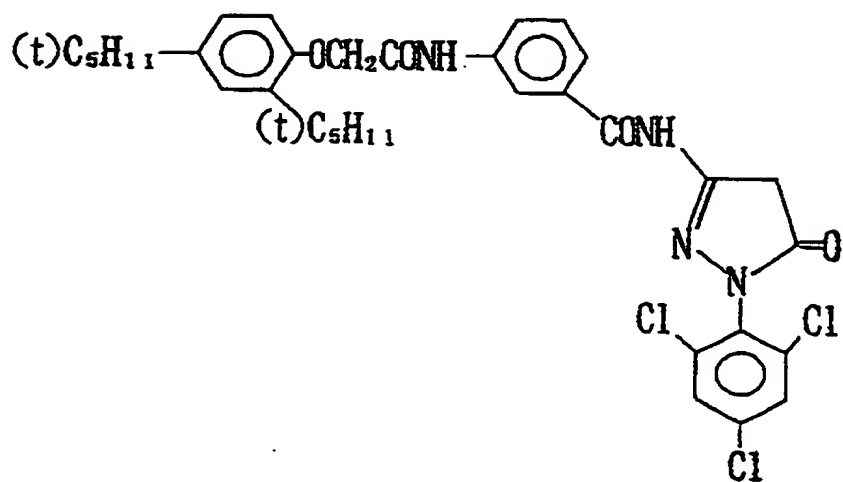
C-5



C-6



C-7

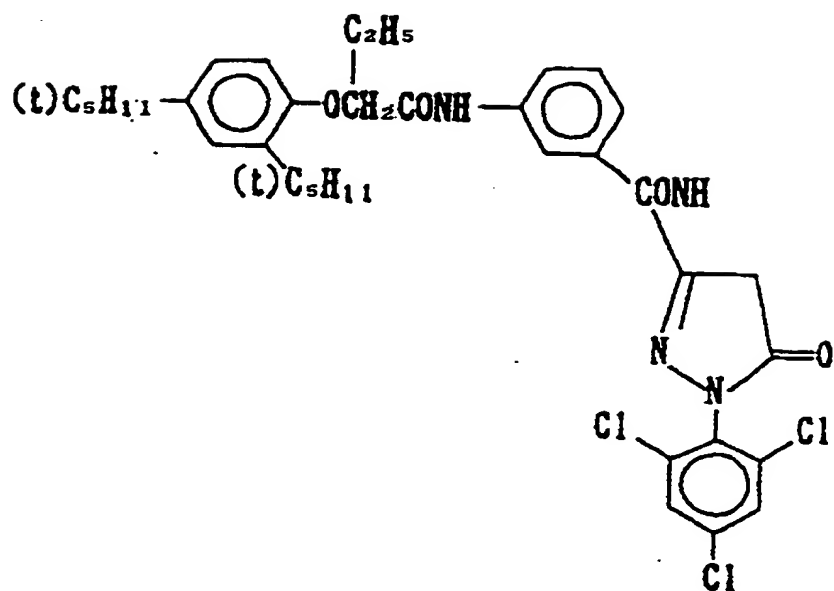


●
特平 1 0 — 2 9 1 3 5 9

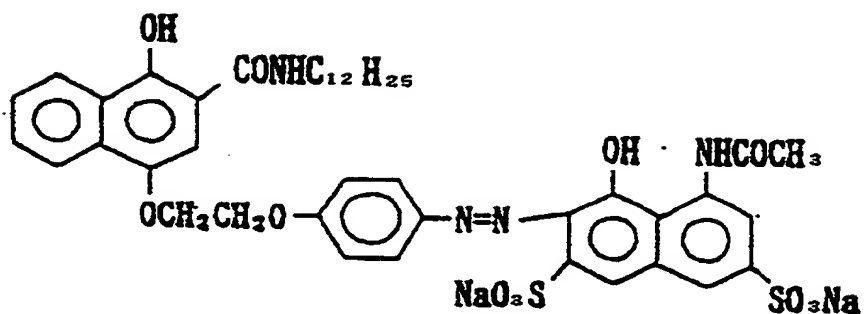
【 0 1 0 4 】

【化 54】

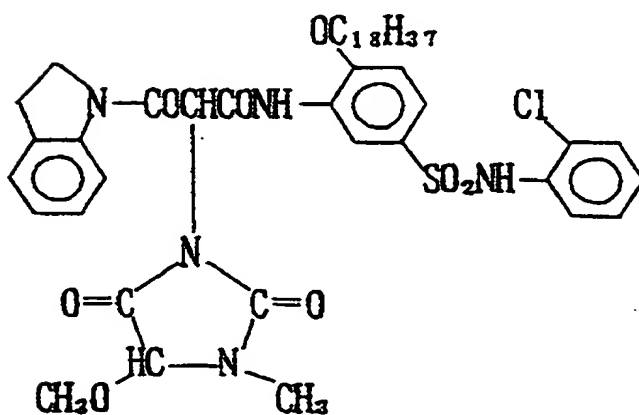
C-8



C-9



C-10



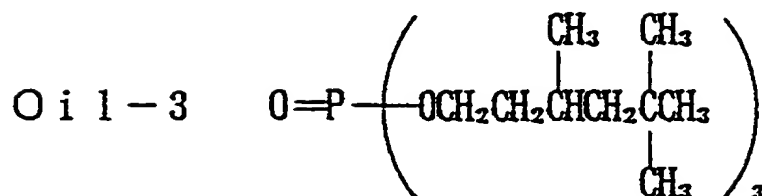
●
特平 1 0 — 2 9 1 3 5 9

【 0 1 0 5 】

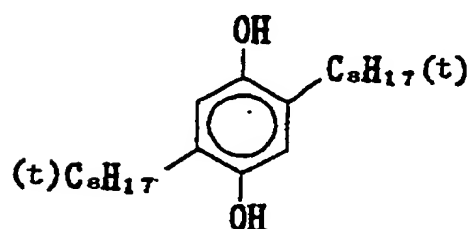
【化 55】

O i l - 1 フタル酸ジブチル

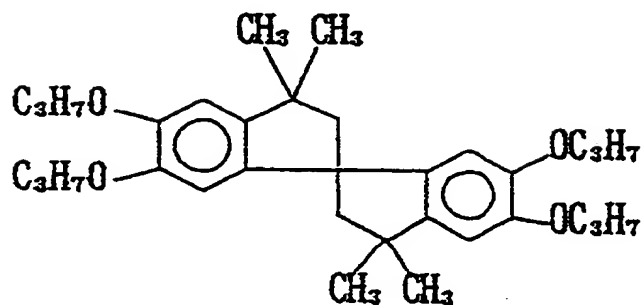
O i l - 2 リン酸トリグレシル



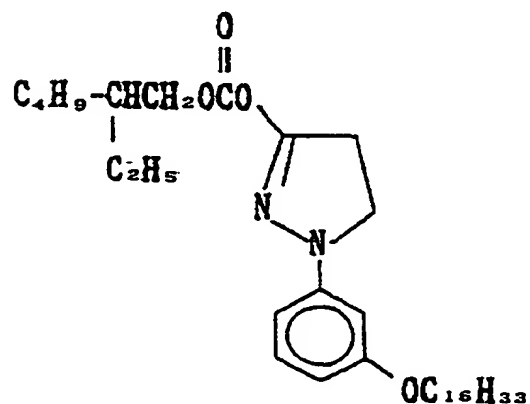
C p d - A



C p d - B



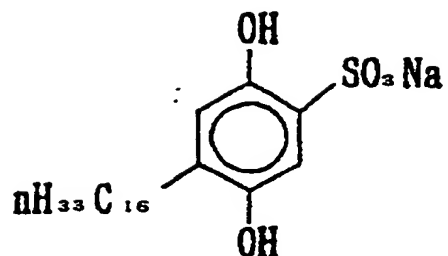
C p d - C



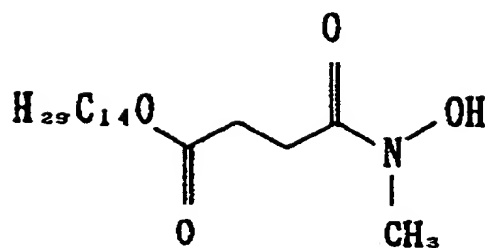
[0106]

【化56】

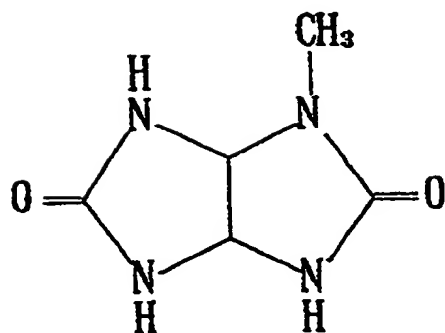
Cpd-D



Cpd-E



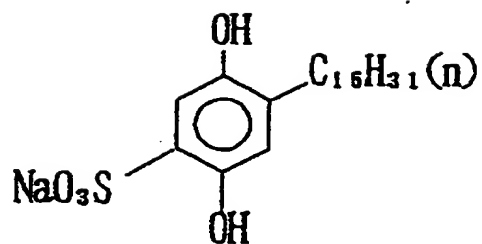
Cpd-F



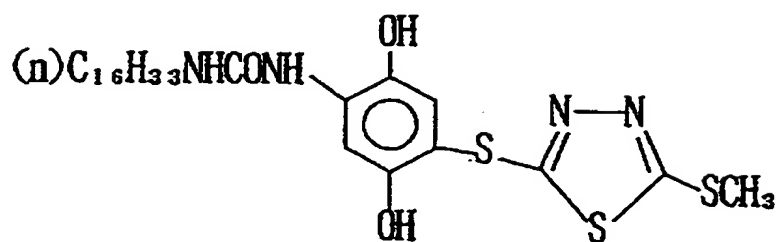
【0107】

【化57】

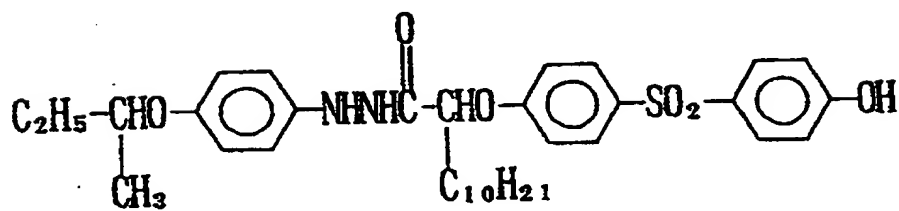
Cpd-G



Cpd-H



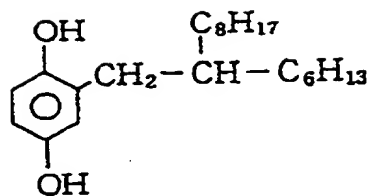
Cpd-I



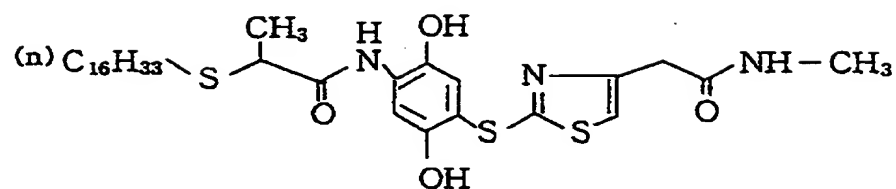
【0108】

【化 58】

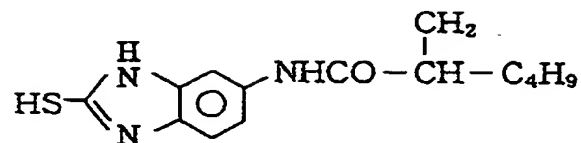
Cpd-J



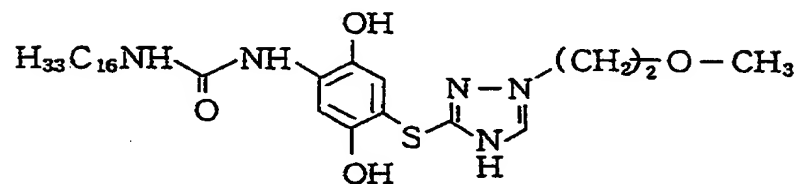
Cpd-K



Cpd-L



Cpd-M

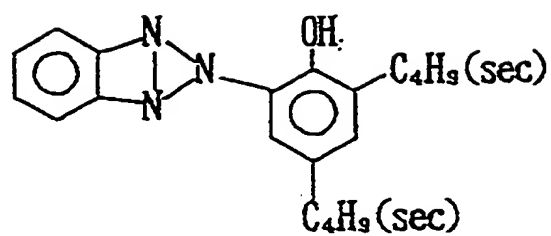


【0109】

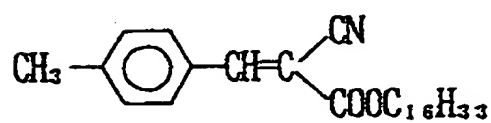
●
特平 1 0 — 2 9 1 3 5 9

【化 5 9】

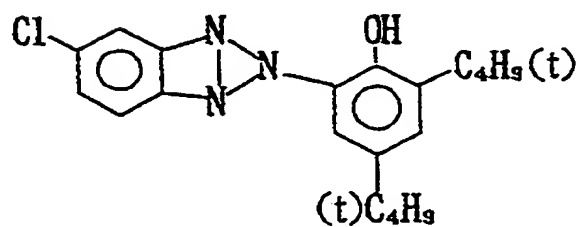
U-1



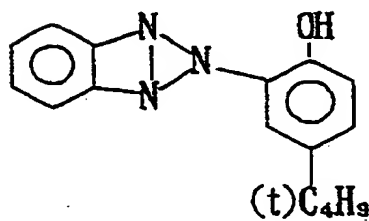
U-2



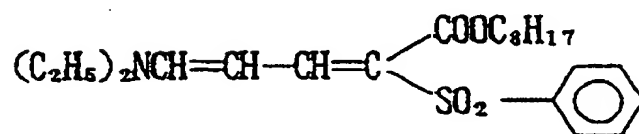
U-3



U-4



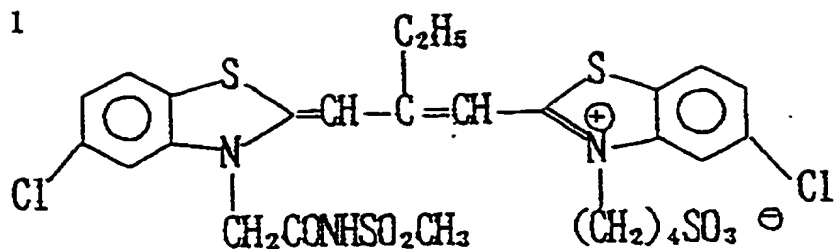
U-5



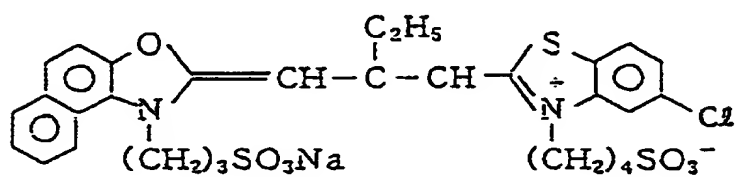
【0110】

【化60】

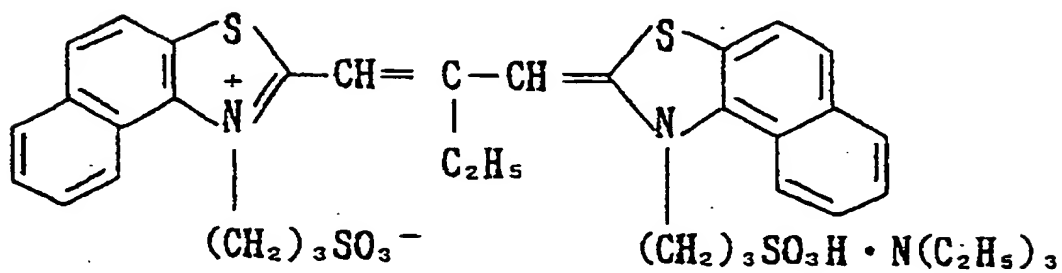
S-1



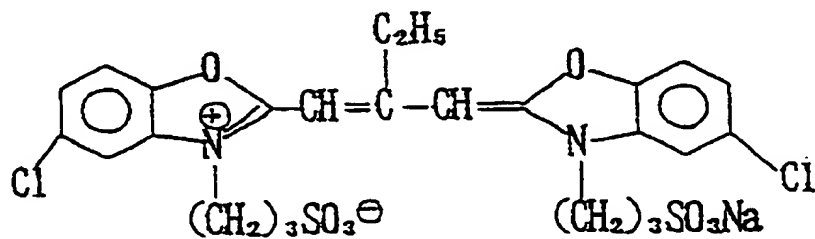
S-2



S-3



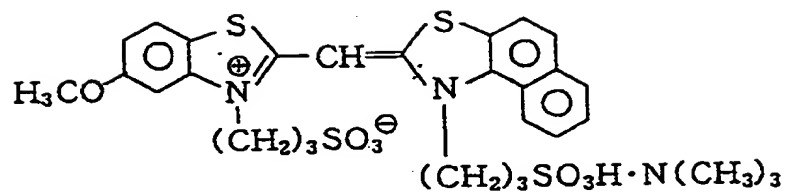
S-4



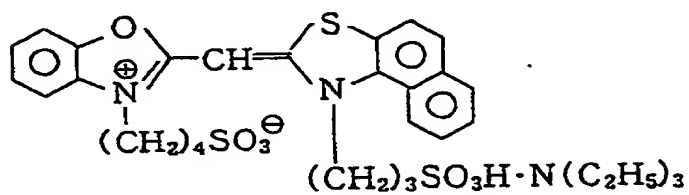
【0111】

【化61】

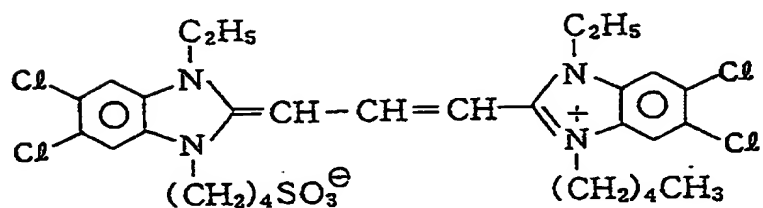
S-5



S-6



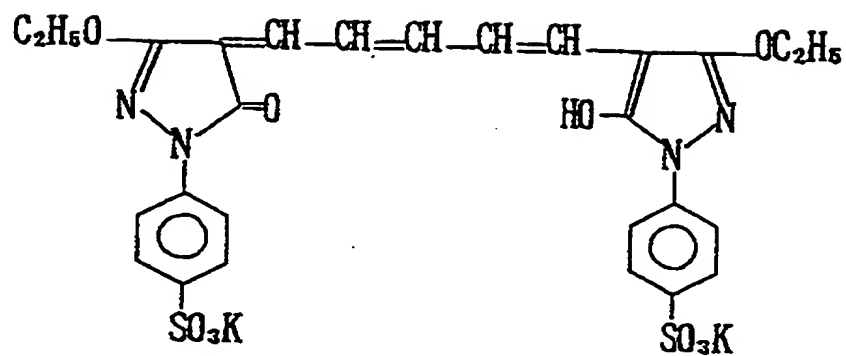
S-7



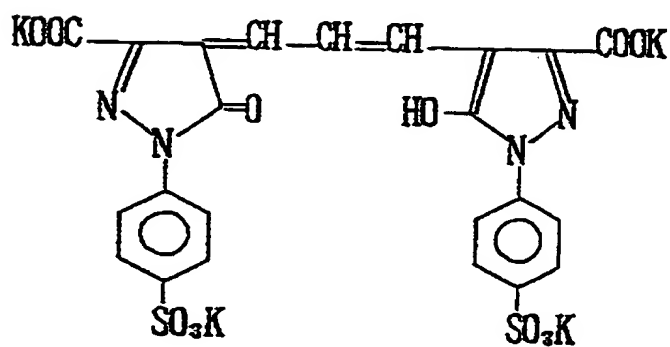
【0112】

【化 62】

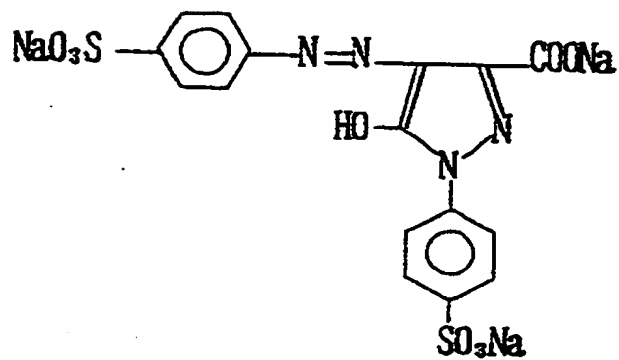
D-1



D-2



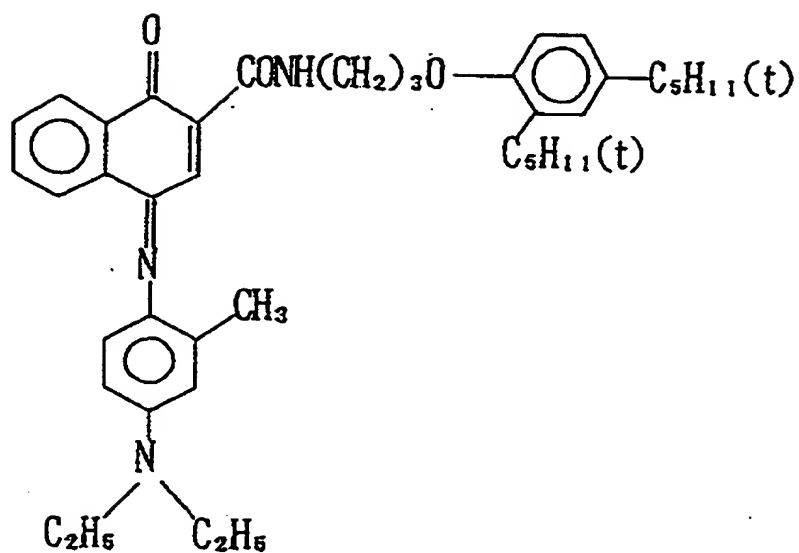
D-3



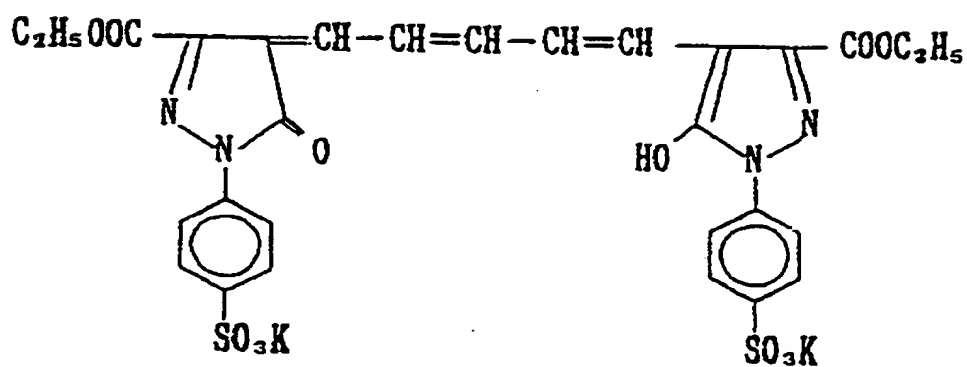
【0113】

【化 63】

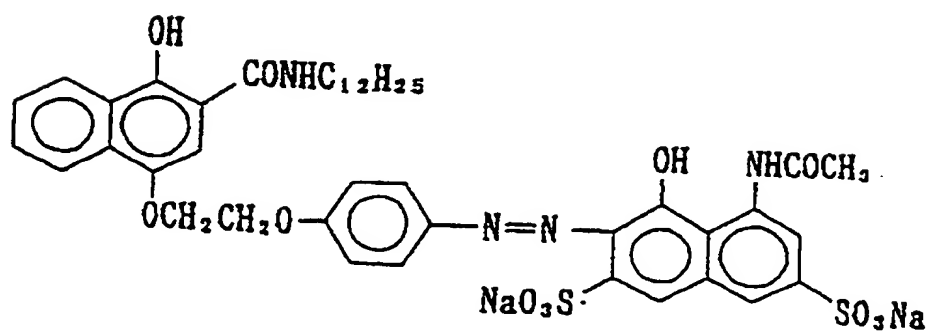
D-4



D-5



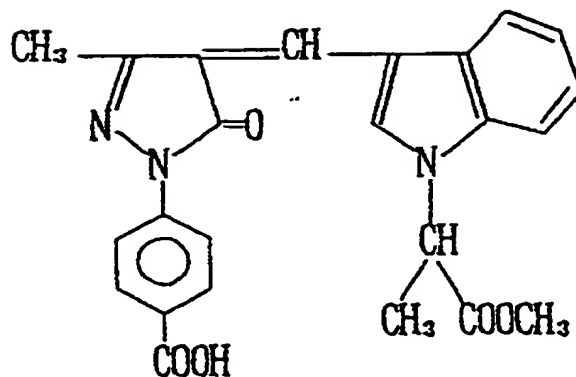
D-6



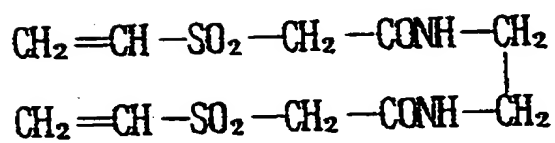
【0114】

【化64】

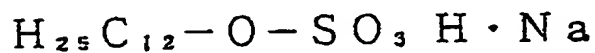
E-1



H-1



W-1



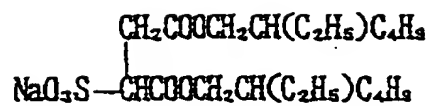
【0115】

【化 6 5】

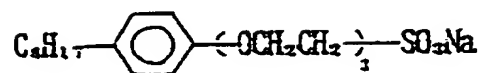
W-2



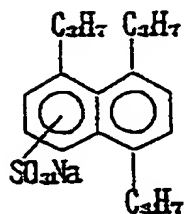
W-3



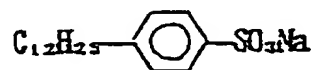
W-4



W-5



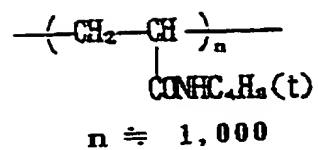
W-6



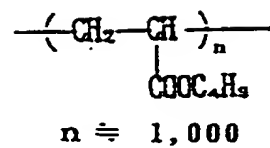
【0 1 1 6】

【化 66】

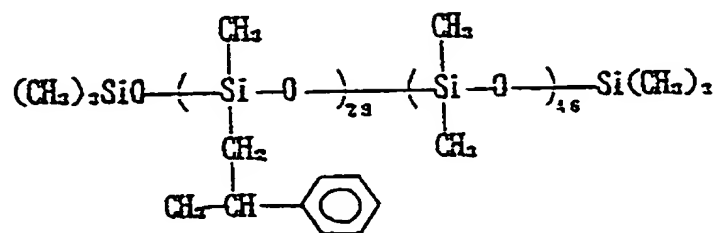
P-1



P-4



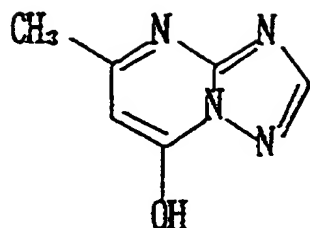
SO-1



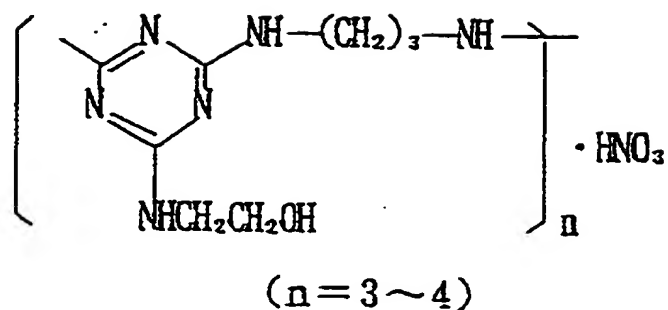
【0117】

【化 67】

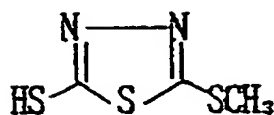
F-1



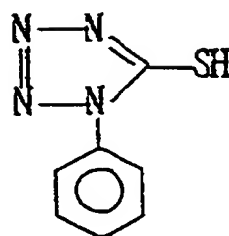
F-2



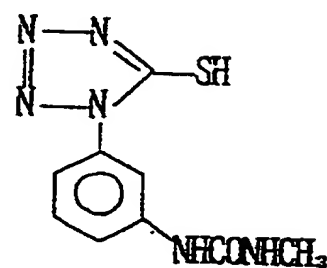
F-3



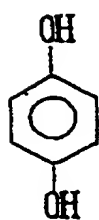
F-4



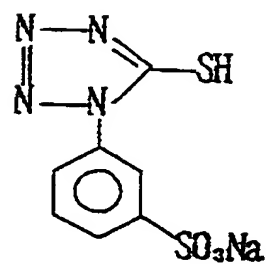
F-5



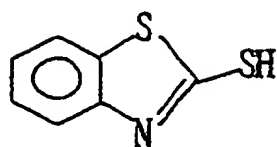
F-6



F-7



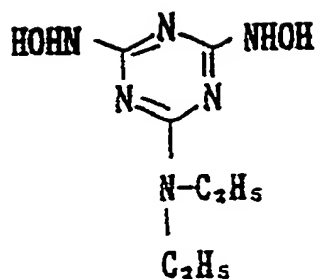
F-8



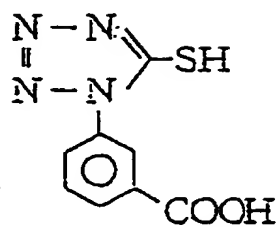
【0118】

【化 68】

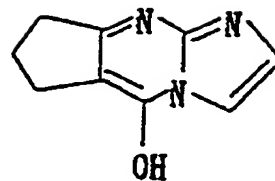
F-9



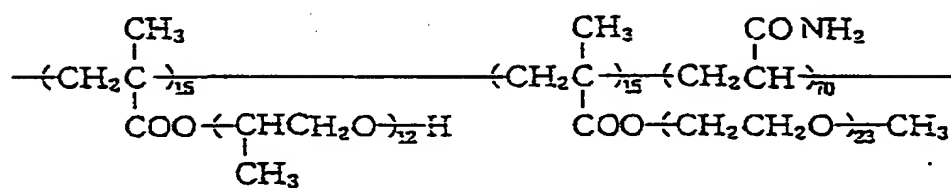
F-10



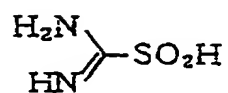
F-11



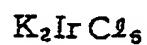
F-12



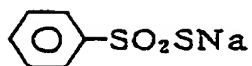
F-13



F-14



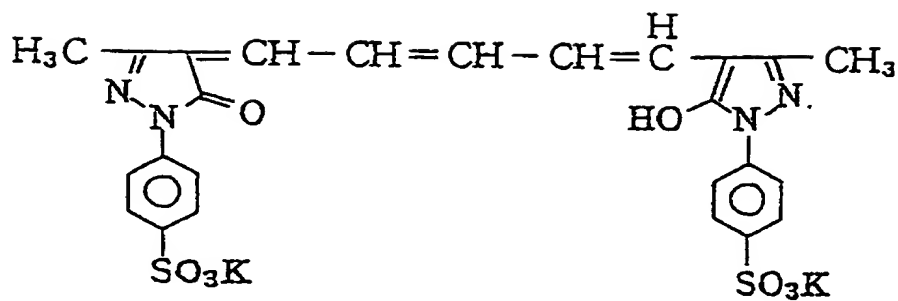
F-15



【0119】

【化 69】

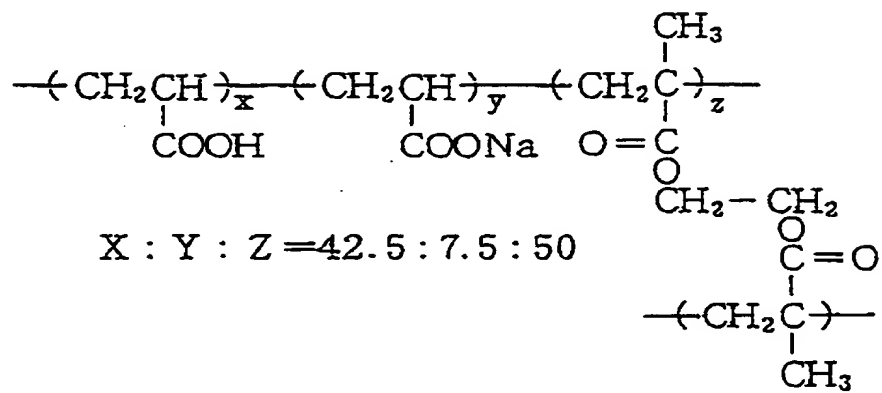
D-7



P-2

ポリブテルアクリレート／アクリル酸の 95 : 5 共重合体

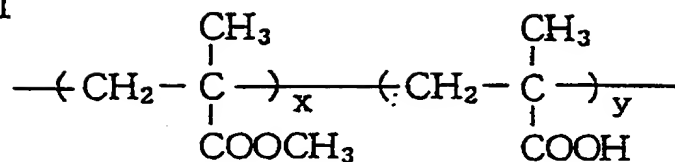
P-3



【0120】

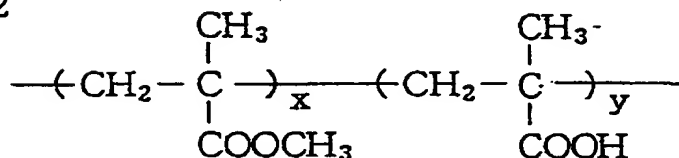
【化 70】

B-1



$$x/y = 90/10$$

B-2



$$x/y = 60/40$$

【0121】

得られた試料 201 について、像様露光した。露光後の試料は、下記の処理工程によりカラー反転処理を施した。処理は試料をハンガーに掛けて搬送する方式で行った。

【0122】

(処理)

処理工程	時間	温 度	タンク容量	補充量
第一現像	6分	38℃	12リットル	2200ミリリットル/m ²
第一水洗	2分	38℃	4リットル	7500ミリリットル/m ²
反 転	2分	38℃	4リットル	1100ミリリットル/m ²
発色現像	6分	38℃	12リットル	2200ミリリットル/m ²
前漂白	2分	38℃	4リットル	1100ミリリットル/m ²
漂 白	6分	38℃	2リットル	220ミリリットル/m ²
定 着	4分	38℃	8リットル	1100ミリリットル/m ²
第二水洗	4分	38℃	8リットル	7500ミリリットル/m ²

最終リンス 1分 25℃ 2リットル 1100ミリリットル/m²

【0123】

各処理液の組成は以下の通りであった。

[第一現像液]	[タンク液]	[補充液]
ニトリローN, N, N-トリメチレン		
ホスホン酸・5ナトリウム塩	1.5 g	1.5 g
ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	30 g	30 g
ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム	20 g	20 g
炭酸カリウム	15 g	20 g
重炭酸ナトリウム	12 g	15 g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシ		
シメチル-3-ピラゾリドン	1.5 g	2.0 g
臭化カリウム	2.5 g	1.4 g
チオシアン酸カリウム	1.2 g	1.2 g
ヨウ化カリウム	2.0 mg	—
ジエチレングリコール	13 g	15 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	9.60	9.60

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

【0124】

[反転液]	[タンク液]	[補充液]
ニトリローN, N, N-トリメチレン		
ホスホン酸・5ナトリウム塩	3.0 g	タンク液に同じ
塩化第一スズ・2水塩	1.0 g	
p-アミノフェノール	0.1 g	
水酸化ナトリウム	8 g	
氷酢酸	15ミリリットル	

水を加えて 1000ミリリットル

pH 6.00

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0125】

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
ニトリローN, N, N-トリメチレン		
ホスホン酸・5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	7.0 g	7.0 g
リン酸3ナトリウム・12水塩	36 g	36 g
臭化カリウム	1.0 g	—
ヨウ化カリウム	90 mg	—
水酸化ナトリウム	3.0 g	3.0 g
シトラジン酸	1.5 g	1.5 g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミド エチル)-3-メチル-4-アミノアニリン ・3/2硫酸・1水塩	11 g	11 g
3,6-ジチアオクタン-1,8-ジオール	1.0 g	1.0 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	11.80	11.80

pHは酢酸又は水酸化カリウムで調整した。

【0126】

[前漂白]	[タンク液]	[補充液]
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩 ・2水塩	8.0 g	8.0 g
亜硫酸ナトリウム	6.0 g	8.0 g
1-チオグリセロール	0.4 g	0.4 g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム 付加物	30 g	35 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル

pH 6.30 6.10

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0127】

[漂白液]	[タンク液]	[補充液]
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩		
・2水塩	2.0g	4.0g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・		
アンモニウム・2水塩	120g	240g
臭化カリウム	100g	200g
硝酸アンモニウム	10g	20g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	5.70	5.50

pHは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0128】

[定着液]	[タンク液]	[補充液]
チオ硫酸アンモニウム	80g	タンク液に同じ
亜硫酸ナトリウム	5.0g	"
重亜硫酸ナトリウム	5.0g	"
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.60	

pHは酢酸又はアンモニア水で調整した。

【0129】

[安定液]	[タンク液]	[補充液]
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.02g	0.03g
ポリオキシエチレン-p-モノノニル		
フェニルエーテル(平均重合度10)	0.3g	0.3g
ポリマレイン酸(平均分子量2,000)	0.1g	0.15g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	7.0	7.0

【0130】

本発明例は感度、階調、鮮鋭度、増感処理時のカラーバランス、脱銀性、圧力増減感が好ましく欠陥やむらがなかった。

【0131】

実施例 3

(試料 301 の作成)

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

ポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー 100重量部と紫外線吸収剤として Tinuvin P.326(チバ・ガイギー Ciba-Geigy 社製) 2重量部とを乾燥した後、300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し、140℃で 3.3倍の縦延伸を行ない、続いて 130℃で 3.3倍の横延伸を行い、さらに 250℃で 6秒間熱固定して厚さ 90 μ m の PEN フィルムを得た。なおこの PEN フィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料(公開技報: 公技番号 94-6023号記載の I-1, I-4, I-6, I-24, I-26, I-27, II-5)を適当量添加した。さらに、直径 20cm のステンレス巻き芯に巻付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【0132】

2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV照射処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン 0.1g/m²、ソジウム α -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート 0.01g/m²、サリチル酸 0.04g/m²、p-クロロフェノール 0.2g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂ 0.012g/m²、ポリアミド-エピクロルヒドリン重縮合物 0.02g/m²の下塗液を塗布して(10cc/m²、バーコーター使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は 115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115℃となっている)。

3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

【0133】

3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径 $0.005 \mu\text{m}$ の酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は $5 \Omega \cdot \text{cm}$ の微粒子粉末の分散物 (2次凝集粒子径 約 $0.08 \mu\text{m}$) を $0.2 \text{g}/\text{m}^2$ 、ゼラチン $0.05 \text{g}/\text{m}^2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC})_2\text{CH}_2$ $0.02 \text{g}/\text{m}^2$ 、ポリ (重合度10) オキシエチレン-p-ノニルフェノール $0.005 \text{g}/\text{m}^2$ 及びレゾルシンと塗布した。

3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ (重合度15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン (15重量%) で被覆処理されたコバルト- γ -酸化鉄 (比表面積 $43 \text{m}^2/\text{g}$ 、長軸 $0.14 \mu\text{m}$ 、単軸 $0.03 \mu\text{m}$ 、飽和磁化 $89 \text{emu}/\text{g}$ 、 $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3} = 6/94$ 、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2重量%で処理されている) $0.06 \text{g}/\text{m}^2$ をジアセチルセルロース $1.2 \text{g}/\text{m}^2$ (酸化鉄の分散はオープンニードとサンドミルで実施した)、硬化剤として $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OCONH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NCO})_3$ $0.3 \text{g}/\text{m}^2$ を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚 $1.2 \mu\text{m}$ の磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子 ($0.3 \mu\text{m}$) と3-ポリ (重合度15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン (15重量%) で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ ($0.15 \mu\text{m}$) をそれぞれ $10 \text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。乾燥は 115°C 、6分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C)。X-ライト (ブルーフィルター) での磁気記録層の D^B の色濃度増加分は約 0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは $4.2 \text{emu}/\text{g}$ 、保磁力 $7.3 \times 10^4 \text{A}/\text{m}$ 、角形比は65%であった。

【0134】

3-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース ($25 \text{mg}/\text{m}^2$)、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{COOC}_{40}\text{H}_{81}$ (化合物a, $6 \text{mg}/\text{m}^2$) / $\text{C}_{50}\text{H}_{101}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$ (化合物b, $9 \text{mg}/\text{m}^2$) 混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレングリコールモノメチルエーテル (1/1) 中で 105°C で溶融し、常温のプロピレングリコールモノメチルエーテル (10倍量) に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物 (平均粒径 $0.01 \mu\text{m}$) にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子 ($0.3 \mu\text{m}$) と研磨剤の3-ポリ (重合度15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン (15重量%で被覆された酸化ア

ルミ ($0.15\mu\text{m}$)をそれぞれ $15\text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。乾燥は 115°C 、6分
行なった(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C)。滑り層は、動摩
擦係数 0.06 ($5\text{mm}\phi$ のステンレス硬球、荷重 100g 、スピード $6\text{cm}/\text{分}$)、静摩擦係数
 0.07 (クリップ法)、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も 0.12 と優れた
特性であった。

【0135】

4) 感光層の塗設

支持体のバック層とは反対側の支持体上に、下記に示す組成の各層を重層塗布
し、多層カラー感材である試料301を作製した。

(感光層組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー	UV : 紫外線吸収剤
E x M : マゼンタカプラー	HBS : 高沸点有機溶剤
E x Y : イエローカプラー	H' : ゼラチン硬化剤
E x S : 増感色素	

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀に
ついては、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲ
ン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【0136】

(試料401)

第1層(第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.08
ゼラチン		0.70

第2層(第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.09
ゼラチン		1.00
E x M-1		0.12
E x F-1		2.0×10^{-3}
分散物S-10		0.070 (固形分として)

HBS-1 0.15

HBS-2 0.02

【0137】

第3層（中間層）

Exc-2 0.05

ポリエチルアクリレートラテックス 0.20

ゼラチン 0.70

【0138】

第4層（低感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤A' 銀 0.20

沃臭化銀乳剤B' 銀 0.23

沃臭化銀乳剤C' 銀 0.10

Exc-1 3.8×10^{-4}

Exc-2 1.6×10^{-5}

Exc-3 5.2×10^{-4}

Exc-1 0.17

Exc-2 0.02

Exc-3 0.030

Exc-4 0.10

Exc-5 0.020

Exc-6 0.010

Cpd'-2 0.025

HBS-1 0.10

ゼラチン 1.10

【0139】

第5層（中感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤C' 銀 0.15

沃臭化銀乳剤D' 銀 0.46

Exc-1 4.0×10^{-4}

E x S - 2	2.1×10^{-5}
E x S - 3	5.7×10^{-4}
E x C - 1	0.14
E x C - 2	0.02
E x C - 3	0.03
E x C - 4	0.090
E x C - 5	0.02
E x C - 6	0.01
C p d' - 4	0.030
C p d' - 2	0.05
H B S - 1	0.10
ゼラチン	0.75

【0140】

第6層（高感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤 E'	銀 1.30
E x S - 1	2.5×10^{-4}
E x S - 2	1.1×10^{-5}
E x S - 3	3.6×10^{-4}
E x C - 1	0.12
E x C - 3	0.11
E x C - 6	0.020
E x C - 7	0.010
C p d' - 2	0.050
C p d' - 4	0.020
H B S - 1	0.22
H B S - 2	0.050
ゼラチン	1.40

【0141】

第7層（中間層）

C p d' - 1	0.060
分散物 S - 8	0.030 (固形分として)
H B S - 1	0.040
ポリエチルアクリレートラテックス	0.15
ゼラチン	1.10

【0142】

第8層 (低感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 F'	銀 0.22
沃臭化銀乳剤 G'	銀 0.35
E x S - 7	6.2×10^{-4}
E x S - 8	1.4×10^{-4}
E x S - 4	2.7×10^{-5}
E x S - 5	7.0×10^{-5}
E x S - 6	2.7×10^{-4}
E x M - 3	0.410
E x M - 4	0.086
E x Y - 1	0.070
E x Y - 5	0.0070
H B S - 1	0.30
H B S - 3	0.015
C p d' - 4	0.010
ゼラチン	0.95

【0143】

第9層 (中感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 G'	銀 0.48
沃臭化銀乳剤 H'	銀 0.48
E x S - 4	4.8×10^{-5}
E x S - 7	9.3×10^{-4}
E x S - 8	2.1×10^{-4}

E x C-8	0.0020
E x M-3	0.115
E x M-4	0.035
E x Y-1	0.010
E x Y-4	0.010
E x Y-5	0.0050
C p d'-4	0.011
H B S-1	0.13
H B S-3	4.4×10^{-3}
ゼラチン	0.80

【0144】

第10層（高感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤 I'	銀 1.30
E x S-4	4.5×10^{-5}
E x S-7	5.3×10^{-4}
E x S-8	1.2×10^{-4}
E x C-1	0.021
E x M-1	0.010
E x M-2	0.030
E x M-5	0.0070
E x M-6	0.0050
C p d'-3	0.017
C p d'-4	0.040
H B S-1	0.25
ポリエチルアクリレートラテックス	0.15
ゼラチン	1.33

【0145】

第11層（イエローフィルター層）

分散物 S-7	0.18（固形分として）
---------	--------------

H B S - 1 0.60

ゼラチン 0.60

【 0 1 4 6 】

第12層（低感度青感乳剤層）

沃臭化銀乳剤 J' 銀 0.13

沃臭化銀乳剤 K' 銀 0.15

沃臭化銀乳剤 L' 銀 0.38

E x S - 9 8.4×10^{-4}

E x C - 1 0.03

E x C - 8 7.0×10^{-3}

E x Y - 1 0.050

E x Y - 2 0.55

E x Y - 3 0.49

E x Y - 4 0.040

E x C - 7 0.005

C p d' - 2 0.10

C p d' - 4 0.01

H B S - 1 0.28

ゼラチン 2.10

【 0 1 4 7 】

第13層（高感度青感乳剤層）

沃臭化銀乳剤 M' 銀 0.70

E x S - 9 3.5×10^{-4}

E x Y - 2 0.100

E x Y - 3 0.035

E x Y - 4 0.0050

E x C - 7 0.003

C p d' - 2 0.10

C p d' - 4 0.02

HBS-1 0.081

ゼラチン 0.55

【0148】

第14層（第1保護層）

沃臭化銀乳剤N' 銀 0.10

UV-1 0.13

UV-2 0.10

UV-3 0.16

UV-4 0.025

E x F-8 0.001

E x F-9 0.002

HBS-1 5.0×10^{-2}

HBS-4 5.0×10^{-2}

ゼラチン 1.8

【0149】

第15層（第2保護層）

H' -1 0.40

B' -1（直径 1.7 μ m） 0.06

B' -2（直径 1.7 μ m） 0.09

B' -3 0.13

ES-1 0.20

ゼラチン 0.70

【0150】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために W' -1 ないし W' -3、B' -4 ないし B' -6、F' -1 ないし F' -18 及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0151】

【表 4】

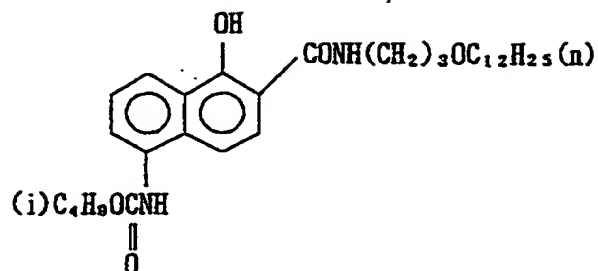
表 4

乳剂	平均 AgI 含量(%)	平均粒径 球相当径 (μm)	粒径に係る 変動係数(%)	投影面径 円相当径 (μm)	直径/ 厚み比	平板度
A'	3.7	0.37	13	0.43	2.3	12
B'	3.7	0.43	19	0.58	3.2	18
C'	5.0	0.55	20	0.86	6.2	45
D'	5.4	0.66	23	1.10	7.0	45
E'	4.7	0.85	22	1.36	5.5	22
F'	3.7	0.43	19	0.58	3.2	18
G'	5.4	0.55	20	0.86	6.2	45
H'	5.4	0.66	23	1.10	7.0	45
I'	7.5	0.85	24	1.30	5.0	19
J'	3.7	0.37	19	0.55	4.6	38
K'	4.7	0.37	19	0.55	4.6	38
L'	8.8	0.64	23	0.85	5.2	32
M'	8.0	1.05	20	1.46	3.7	9
N'	1.0	0.07	—	—	1.0	—

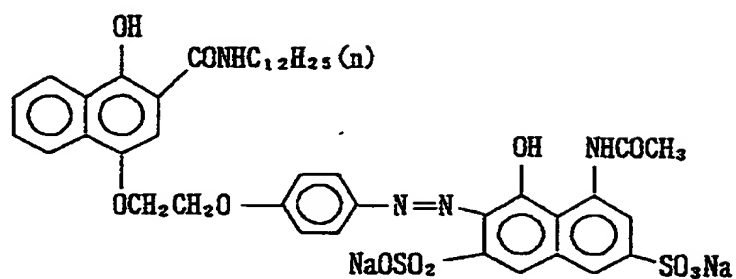
【0152】

【化 7 1】

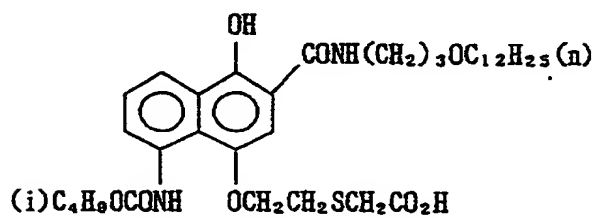
Ex C-1



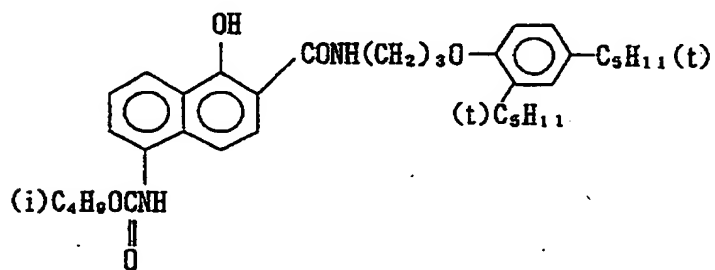
Ex C-2



Ex C-3



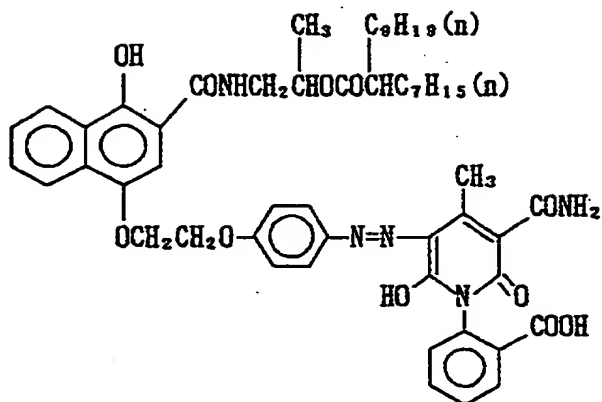
Ex C-4



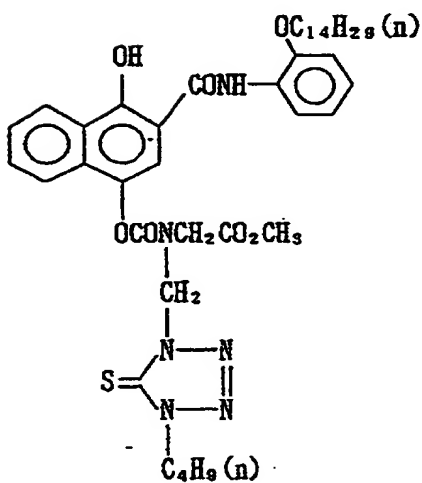
【0 1 5 3】

【化 7 2】

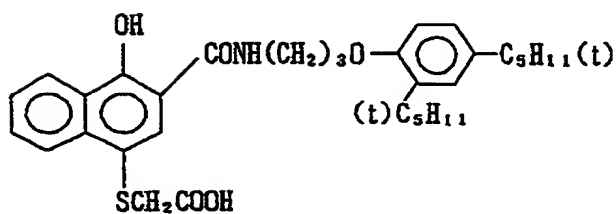
Ex C-5



Ex C-6



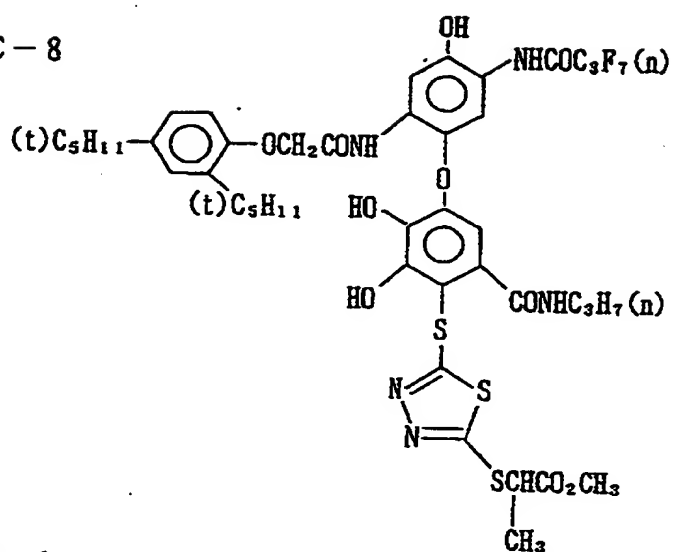
Ex C-7



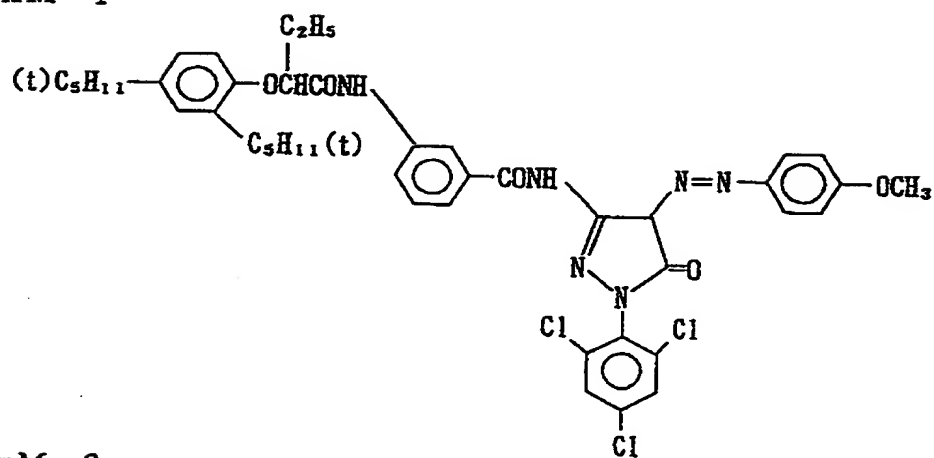
【0 1 5 4】

【化 73】

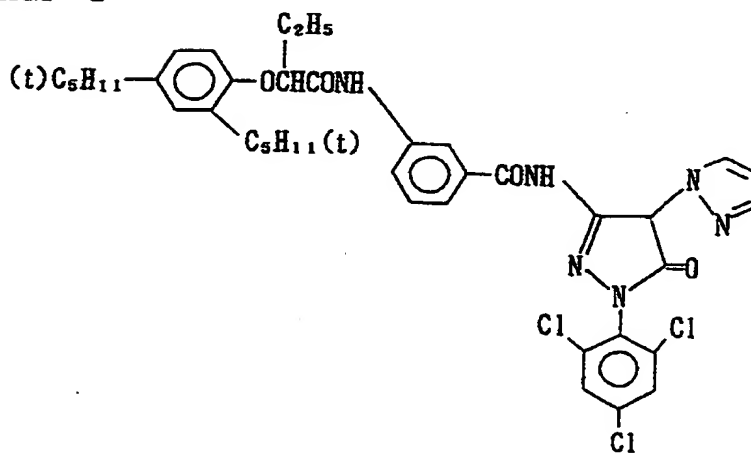
Ex C-8



Ex M-1



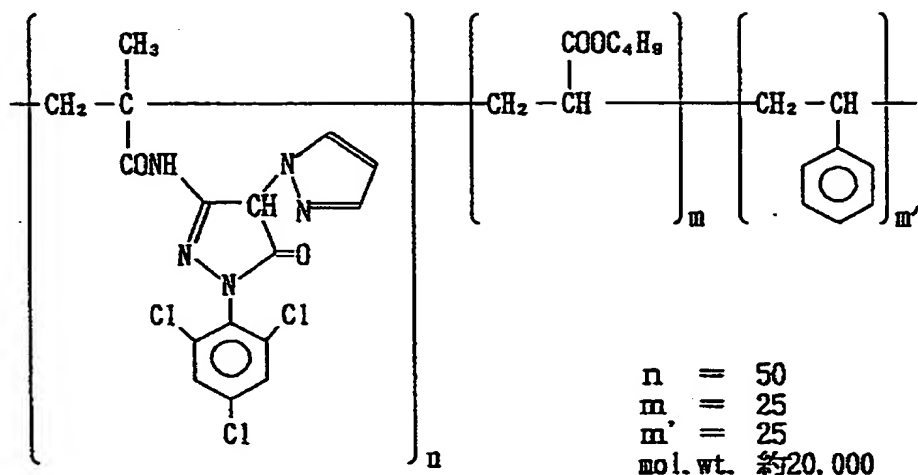
Ex M-2



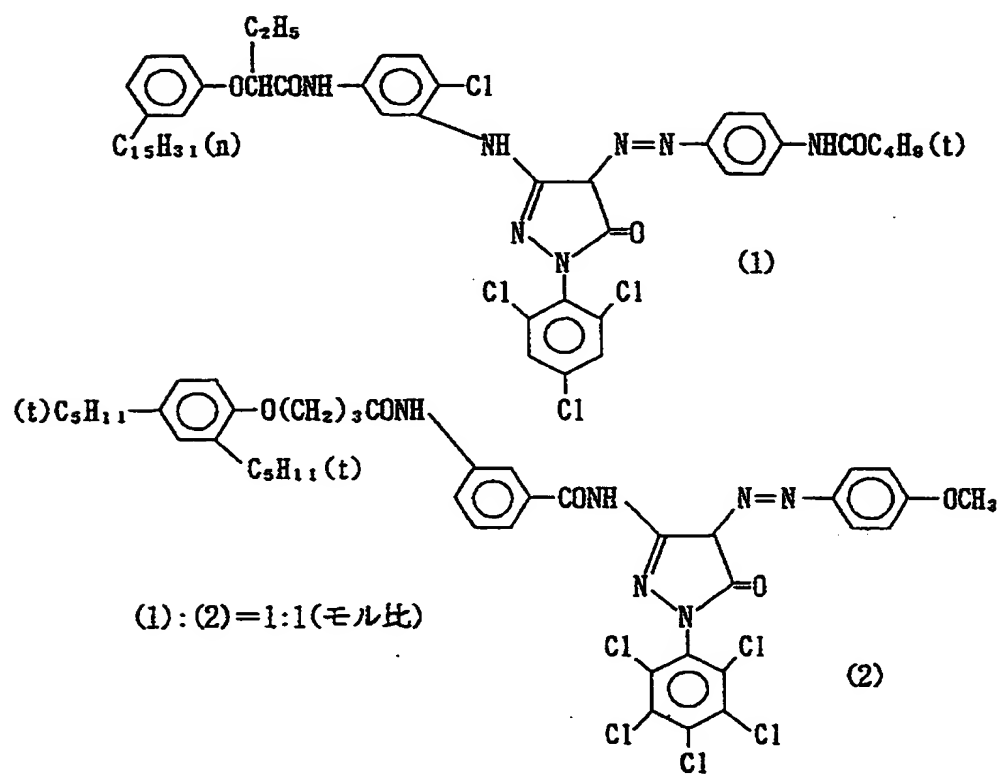
【0155】

【化 74】

ExM-3



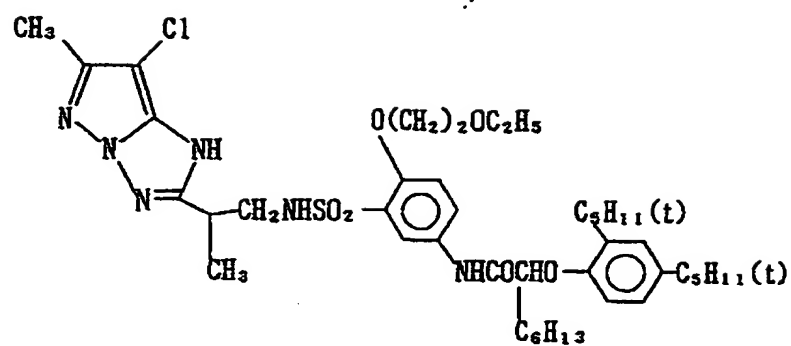
ExM-4



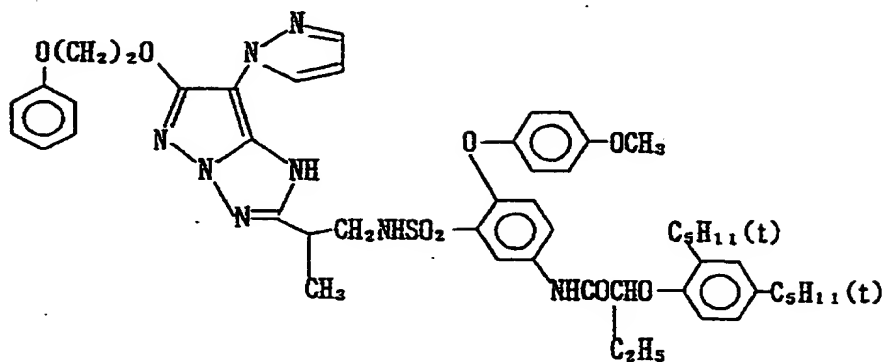
【0156】

【化 75】

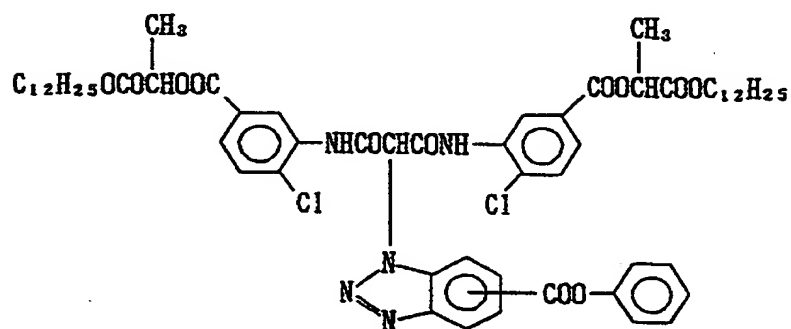
ExM-5



ExM-6



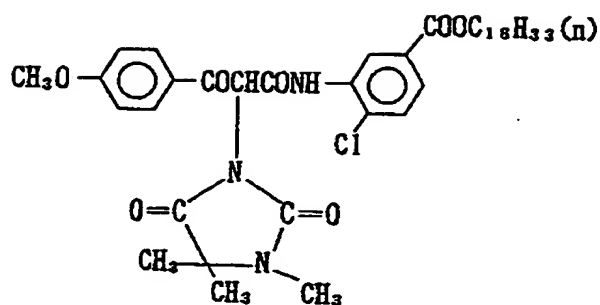
ExY-1



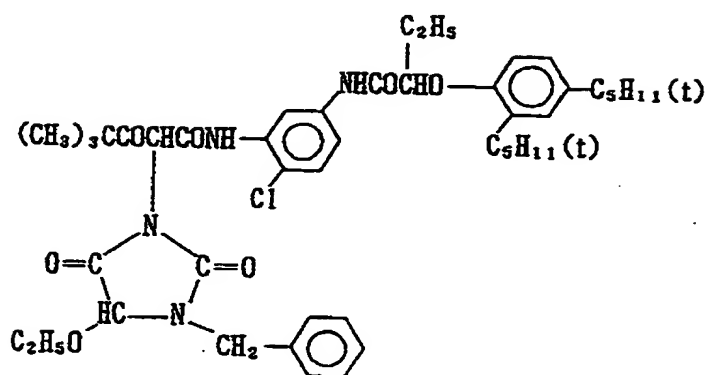
【0157】

【化 76】

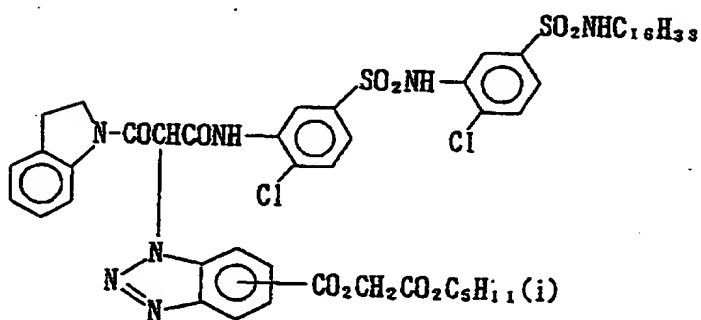
ExY-2



ExY-3



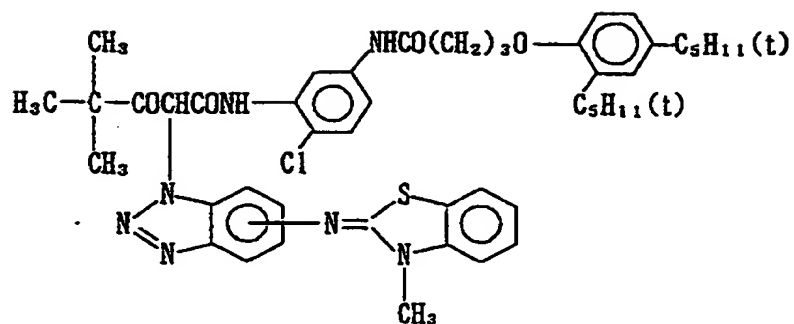
ExY-4



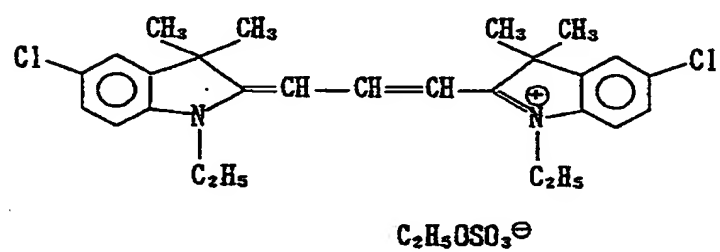
【0158】

【化 77】

ExY-5

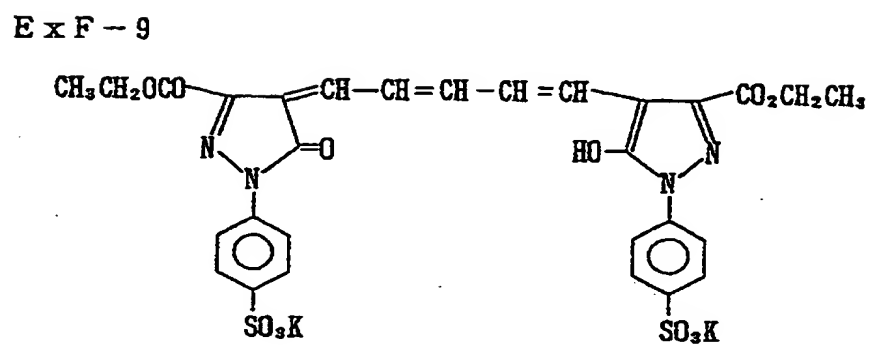
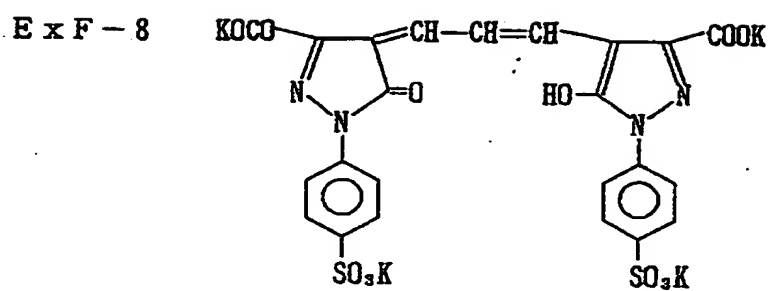


ExF-1



【0159】

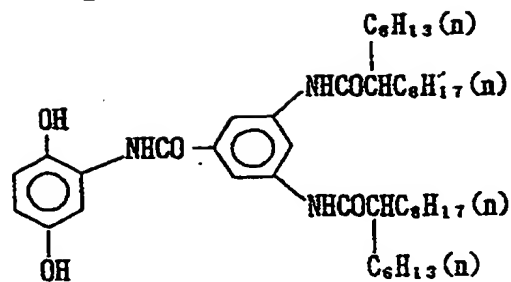
【化 78】



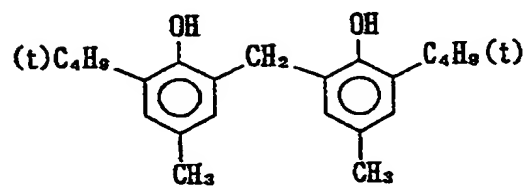
【0160】

【化 79】

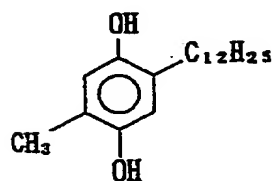
Cpd' - 1



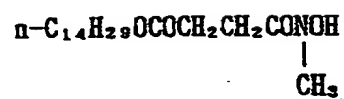
Cpd' - 2



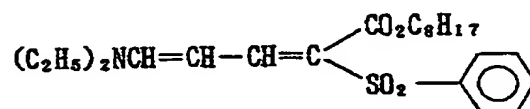
Cpd' - 3



Cpd' - 4



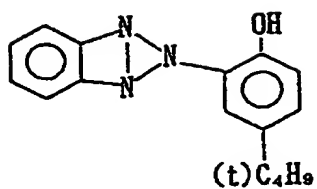
UV-1



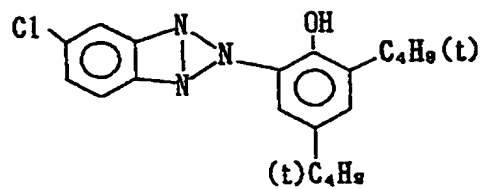
【0161】

【化 80】

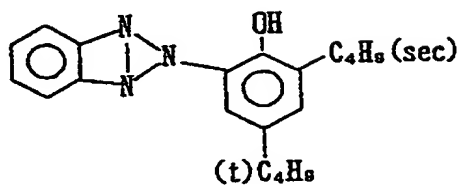
UV-2



UV-4



UV-3



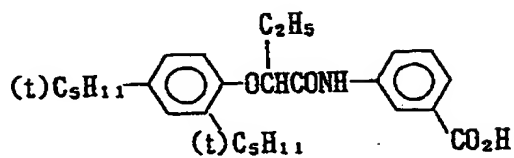
HBS-1

トリクレジルホスフェート

HBS-2

ジ-n-ブチルフタレート

HBS-3



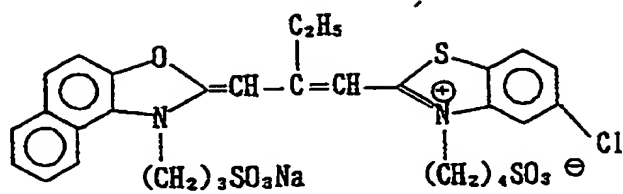
HBS-4

トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

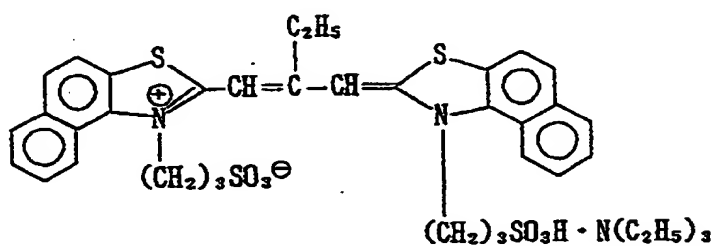
【0162】

【化 81】

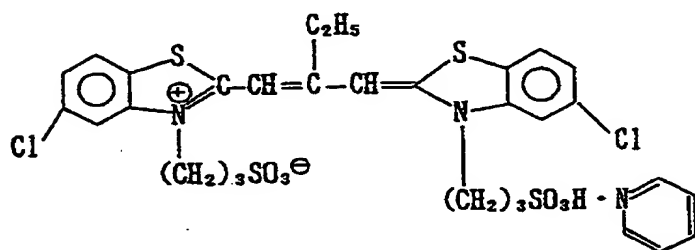
Ex S-1



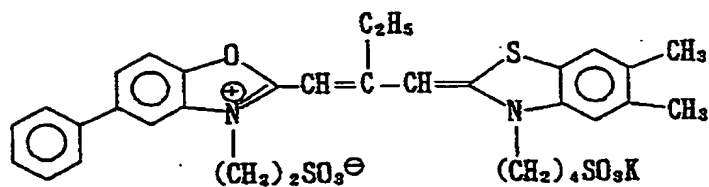
Ex S-2



Ex S-3



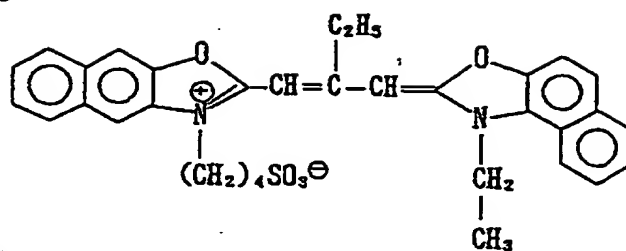
Ex S-4



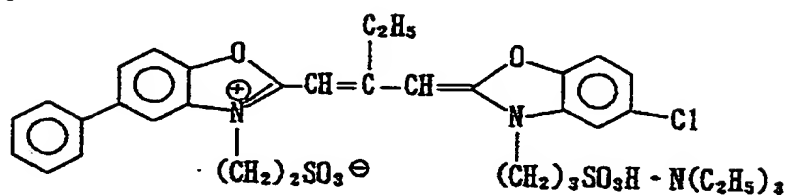
【0163】

【化 8 2】

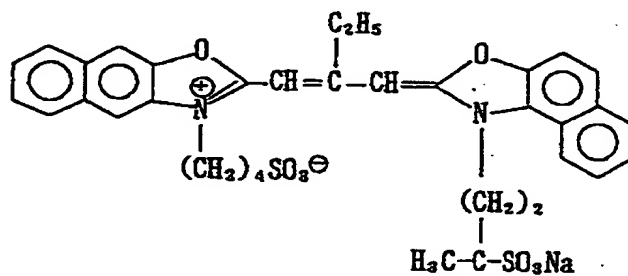
Ex S-5



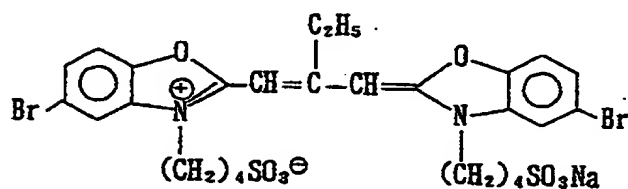
Ex S-6



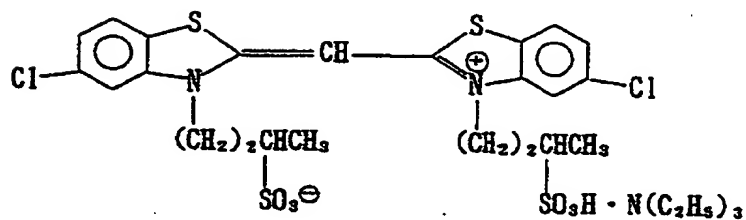
Ex S-7



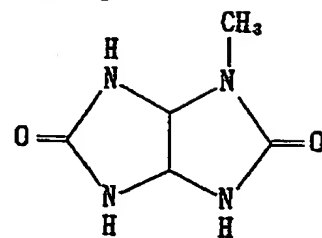
Ex S-8



Ex S-9



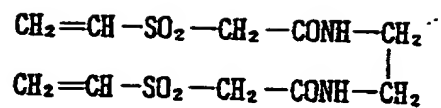
ES-1



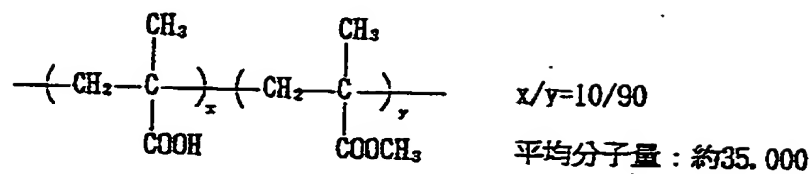
【0 1 6 4】

【化 83】

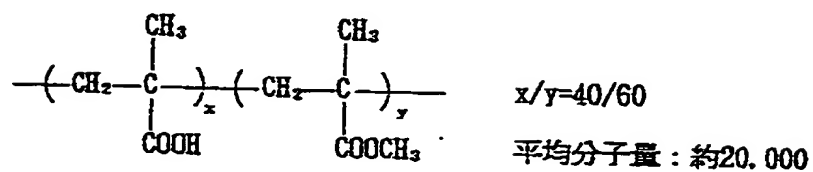
H' - 1



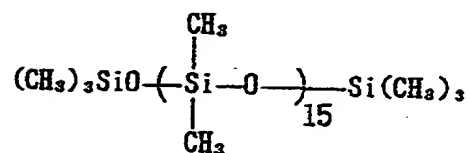
B' - 1



B' - 2



B' - 3



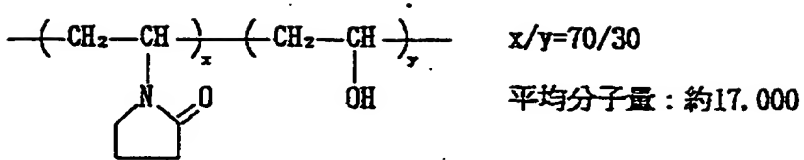
B' - 4



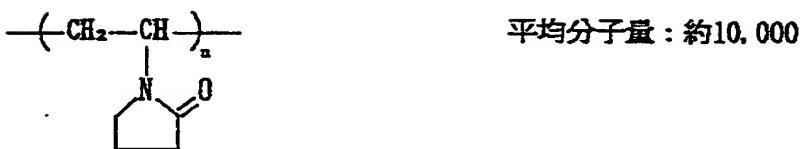
【0165】

【化 8 4】

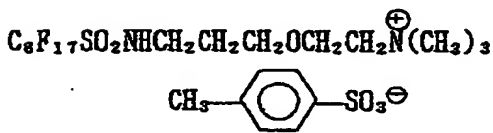
B' - 5



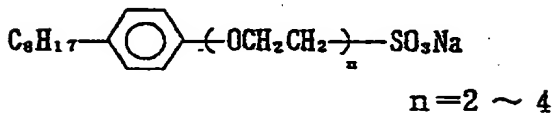
B' - 6



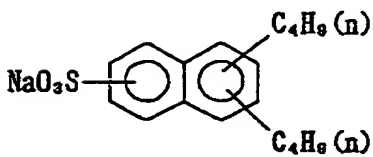
W' - 1



W' - 2



W' - 3



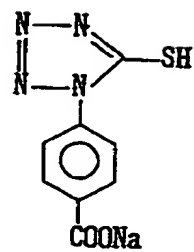
【 0 1 6 6 】

【化 85】

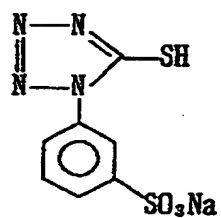
F' - 1



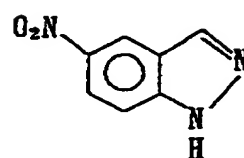
F' - 2



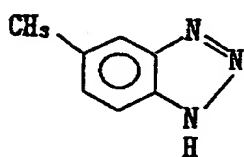
F' - 3



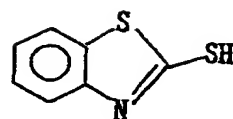
F' - 4



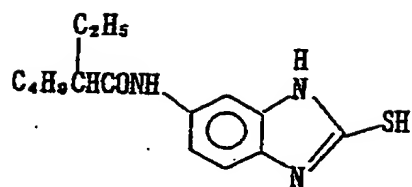
F' - 5



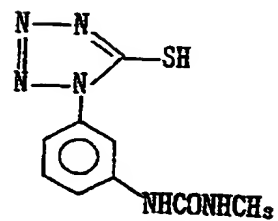
F' - 6



F' - 7



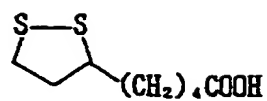
F' - 8



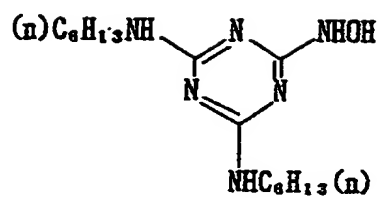
【0167】

【化 86】

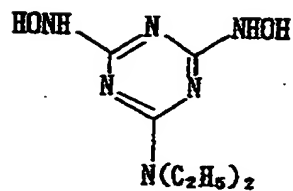
F' - 9



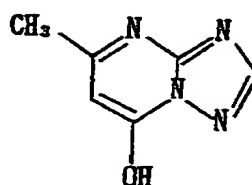
F' - 10



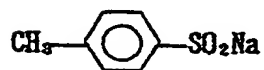
F' - 11



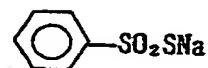
F' - 12



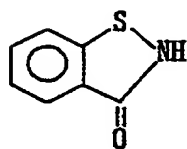
F' - 13



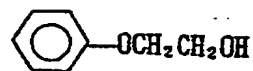
F' - 14



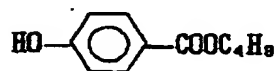
F' - 15



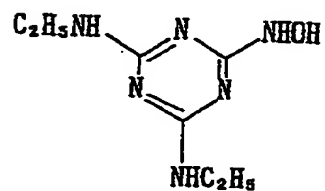
F' - 16



F' - 17



F' - 18



【0168】

表4において、

(1) 乳剤 J' ~ M' は特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

(2) 乳剤 C' ~ E'、G' ~ I'、M' は特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

(4) 平板状粒子には、高圧電子顕微鏡を用いると、特開平3-237450号に記載されているような転位線が観察される。

(5) 乳剤 A' ~ E'、G'、H'、J' ~ M' は、Rh、Ir、Fe を最適含量含んでいる。また、平板度は、平板粒子の投影面積における平均円相当径を D_c 、平板状粒子の平均厚さを t としたときに、 D_c / t^2 で定義されるものをいう。

【0169】

以上のように作製した感光材料を24mm幅、160cmに裁断し、さらに感光材料の長さ方向の片側幅方向から0.7mmの所に2mm四方のパーフォレーションを5.8mm間隔で2つ設ける。この2つのセットを32mm間隔で設けたものを作成し、前記説明の図1~図7に説明されているプラスチック製のフィルムカートリッジ（パトロネ）に収納した。

この試料に磁気記録層の塗布面側からヘッドギャップ5μm、ターン数2,000の入出力可能なヘッドを用いて、感光材料の上記パーフォレーションの間に1,000/sの送り速度でFM信号を記録した。

これらを25℃、相対湿度55%、3日間保存後以下の性能について調べた。

【0170】

(1) 写真性（感度）

必要な長さに試料を裁断し、センシトメトリー用ウェッジを使用して1/100秒の一定光量の白光露光を与え、カラー現像処理を施した。本試料は感度、粒状性、色再現性が好ましく、保存時の変化も少なかった。

【0171】

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	38.0℃	20ミリリットル	17リットル
漂 白	50秒	38.0℃	5ミリリットル	5リットル
定着 (1)	50秒	38.0℃	—	5リットル
定着 (2)	50秒	38.0℃	8ミリリットル	5リットル
水 洗	30秒	38.0℃	17ミリリットル	3.5リットル
安定 (1)	20秒	38.0℃	—	3リットル
安定 (2)	20秒	38.0℃	15ミリリットル	3リットル
乾 燥	1分30秒	60℃		

* 補充量は感光材料 35mm 巾 1. 1m 当たり (24 Ex. 1 本相当)

安定液は (2) から (1) への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着 (2) へ導入した。また、定着液も (2) から (1) へ向流配管で接続されている。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 35mm 巾 1. 1m 当たりそれぞれ 2. 5ミリリットル、2. 0ミリリットル、2. 0ミリリットルであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で 100cm^2 、漂白液で 120cm^2 、その他の処理液は約 100cm^2 であった。

【0172】

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0	2.0
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	2.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	37.5	39.0

臭化カリウム	1.4	0.4
沃化カリウム	1.3 mg	—
ジナトリウム-N, N-ビス (スルホナートエチル)		
ヒドロキシルアミン	2.0	2.0
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)		
アミノ] アニリン硫酸塩	4.5	6.4
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.18

【0173】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム-水塩		
	118	180
臭化アンモニウム	80	115
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	40	60
マレイン酸	33	50
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH [アンモニア水で調製]	4.4	4.0

【0174】

(定着液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
メタンチオスルホン酸アンモニウム	4	12
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700 g / リットル)		
	280ミリリットル	840ミリリットル
イミダゾール	7	20
エチレンジアミン四酢酸	15	45
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
pH [アンモニア水、酢酸で調製]	7.4	7.45

【0175】

(水洗水)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂（ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B）と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂（同アンバーライトIR-400）を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/リットルと硫酸ナトリウム150mg/リットルを添加した。この液のpHは6.5～7.5の範囲にあった。

【0176】

(安定液) タンク液、補充液共通

(単位 g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム

0.03

ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル

0.2

(平均重合度10)

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

0.05

1, 2, 4-トリアゾール

1.3

1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1-イル

メチル) ピペラジン

0.75

1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン

0.10

水を加えて

1.0リットル

pH

8.5

【0177】

実施例4

特開平9-222694号に記載の実施例1における染料Cの分散物に代えて、分散物S-9を用いたところ、好ましいクロスオーバーカット性が得られた。

実施例5

実施例1において分散物S-14のIX-1の代わりに化合物C-10を用い、同様に分散し、分散物S-15を得た。実施例2の試料201において、C-10を用いている層において、C-10を分散物S-15の形態で塗設し、試料501を作成した。面欠陥がなく画質は良好であった。

【0178】

【発明の効果】

本発明方法により得られる固体微粒子分散物は、粗大粒子がなく、メディアなどの磨耗物がなく、ハロゲン化銀写真感光材料の親水性コロイド層内に塗設したところ欠陥を生じなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

スクリーンの廻りにオーバーキャップを設置してメディアに遠心力を与え、該スクリーンでメディアを分離するタイプの分散機における粉砕機の模式図である。

【図2】

メディアを遠心力で内壁に押しつけつつセパレータを介して軸の中心を通してスラリーを取り出すタイプの分散機における粉砕機の模式図である。

【符号の説明】

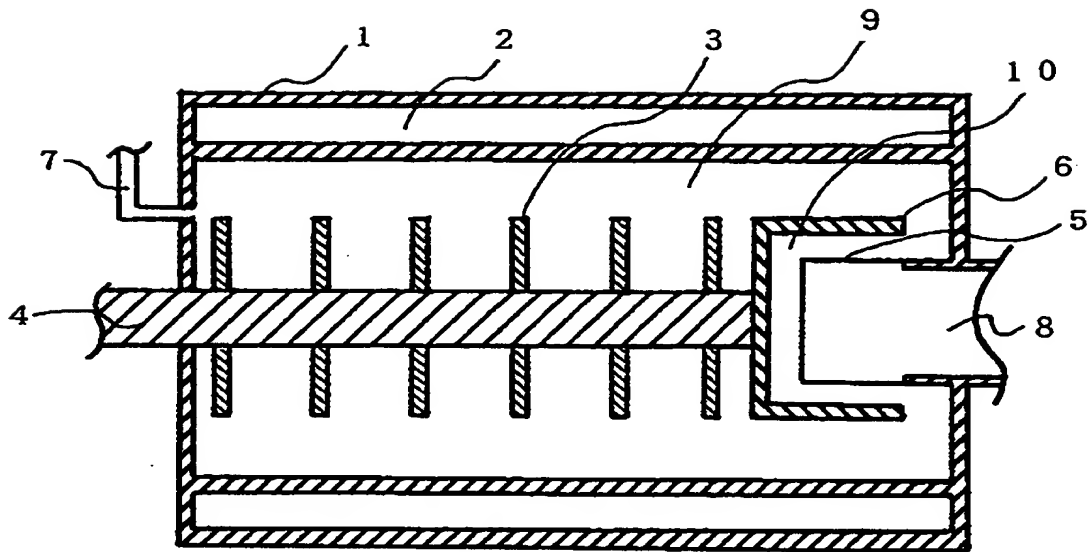
- 1 粉砕機本体
- 2 冷却水ジャケット
- 3 分散ディスク
- 4 主軸
- 5 メディアを分離するスクリーン
- 6 ピン状のオーバーキャップ
- 7 スラリーの取り入れ口
- 8 スラリーの取り出し口
- 9 粉砕室
- 10 空隙部
- 11 冷却水ジャケット
- 12 粉砕機本体
- 13 スラリーの取り入れ口
- 14 ピン
- 15 主軸

- 16 セントリーセパレータ
- 17 主軸の中心のスラリーの導路
- 18 粉碎室
- 19 取り込み口

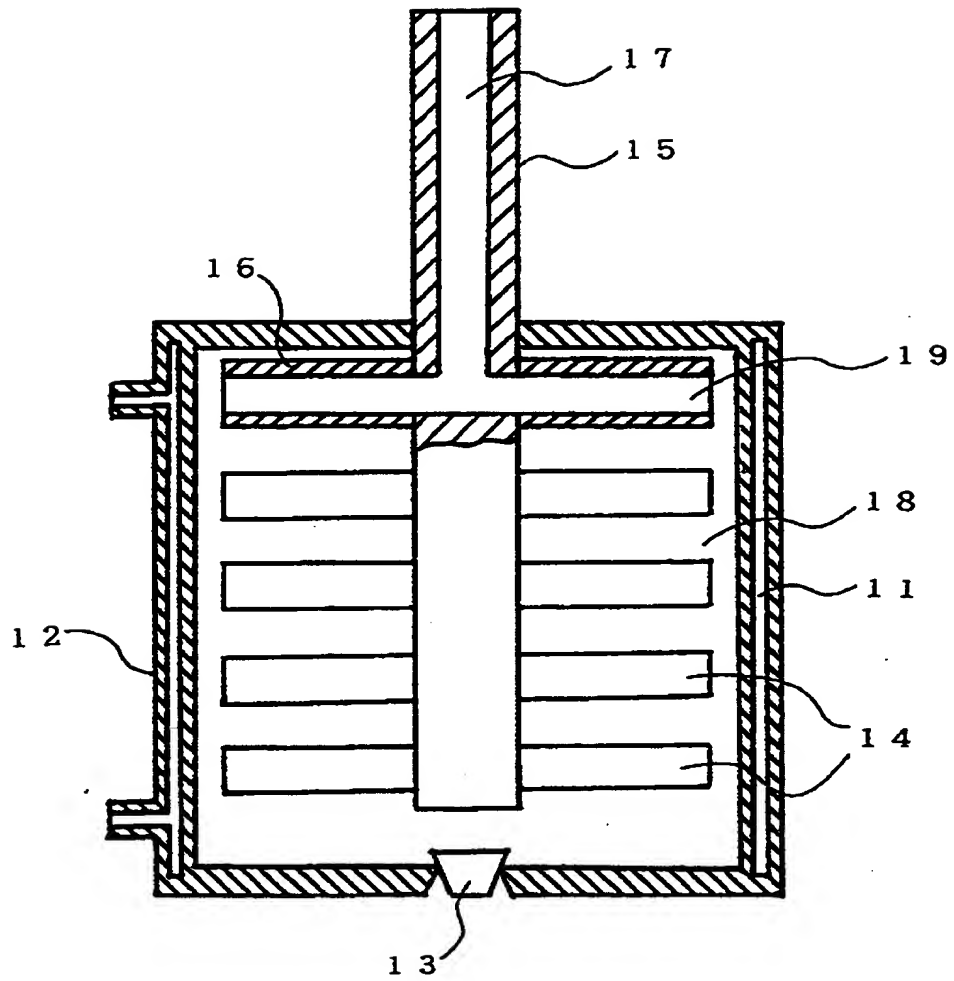
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粗大粒子がなく、メディアなどの磨耗物がなく、塗膜に塗設したとき欠陥を生じない写真用固体微粒子分散物を、効率よく製造する方法と、その分散物を提供する。

【解決手段】 メディアが充填された分散機の粉碎室に水不溶性写真有用化合物のスラリーを連続的に導入し、粉碎室内で該化合物をメディアと接触させて連続的に微粒子化したのち、遠心力によりメディアと該化合物とを連続的に分離し、該化合物を粉碎室外に取り出して写真用固体微粒子分散物を製造する。

【選択図】 な し

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100076439
【住所又は居所】 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 10 号石井ビル 3 階 飯
田国際特許事務所
【氏名又は名称】 飯田 敏三

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社